



TESIS - SK 142502

**ESTERIFIKASI ASAM ASETAT
MENGUNAKAN KATALIS ZEOLIT X DARI
KAOLIN BANGKA BELITUNG**

Vita Nur Iftitahiyah
1415 201 004

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



THESIS - SK 142502

ESTERIFICATION OF ACETIC ACID OVER ZEOLITE X AS A CATALYST FROM BANGKA BELITUNG KAOLIN

Vita Nur Iftitahiyah
1415 201 004

SUPERVISOR
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

**MASTER PROGRAM
DEPARTEMENT OF INORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTEMENT
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
Vita Nur Iftitahiyah
NRP. 1415 201 004

Tanggal Ujian : 15 Agustus 2017
Periode Wisuda : Maret 2018

Disetujui oleh :

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 19710616 199703 1 002

(Pembimbing)

2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si
NIP. 19730112 199802 2 001

(Penguji)

3. Dr. Yulfi Zetra, M.S
NIP. 19600727 198701 2 001

(Penguji)

4. Nurul Widiastuti, Ph.D
NIP. 19710425 199412 2 001

(Penguji)

Dekan

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Prof. Dr. Basuki Widodo, M.Sc
NIP. 19650605 198903 1 002

ESTERIFIKASI ASAM ASETAT MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT X DARI KAOLIN BANGKA BELITUNG

Nama : Vita Nur Iftitahiyah
NRP : 1415 201 004
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

ABSTRAK

Katalis Zeolit X dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adalah 4 telah berhasil disintesis menggunakan kaolin sebagai sumber silika dan alumina dengan komponen tambahan yaitu LUDOX (*colloidal silica*). Padatan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X, spektroskopi inframerah (FT-IR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), piridin FT-IR dan nitrogen adsorpsi-desorpsi. Sampel zeolit telah diketahui sebagai struktur zeolit NaX dari puncak khas pada difraktogram XRD dengan didukung oleh hasil dari FT-IR. Morfologi partikel zeolit dapat dilihat dari hasil SEM. Keasaman permukaan sampel dianalisis dengan FT-IR menggunakan piridin sebagai *probe* telah menunjukkan sisi asam Lewis dan Brønsted yang cukup tinggi. Pengukuran menggunakan nitrogen adsorpsi-desorpsi dilakukan untuk mengetahui luas permukaan sampel yaitu 80,240 m^2/g dan ukuran pori sekitar 3,41 nm. Data SEM menunjukkan morfologi zeolit X adalah oktahedral. Aktivitas katalitik sampel HX dipelajari pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan kondisi optimum yaitu pada rasio molar reaktan asam asetat terhadap benzil alkohol 1 : 4 dan waktu reaksi 8 jam, menunjukkan konversi sebesar 58,78%. Konversi pada variasi *loading* katalis akan meningkat dengan semakin meningkatnya katalis yang ditambahkan. Aktivitas HX dibandingkan H-kaolin menunjukkan konversi yang lebih tinggi. Produk hasil reaksi asam asetat dengan benzil alkohol dikarakterisasi dengan GC-MS yang menunjukkan selektivitas katalis yang tinggi terhadap benzil asetat

Kata kunci : Zeolit X, Karakterisasi, Esterifikasi, Benzil Asetat.

ESTERIFICATION OF ACETIC ACID OVER ZEOLITE X AS A CATALYST FROM BANGKA BELITUNG KAOLIN

Name : Vita Nur Iftitahiyah
NRP : 1415 201 004
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

ABSTRACT

The catalyst (zeolite X) with a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ was successfully synthesized using kaolin as a source of silica and alumina with additional components, such as LUDOX (colloidal silica). The sample was characterized using X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), pyridine FT-IR and nitrogen Adsorption-Desorption. Sample was known as zeolite NaX structure based on the specific peaks in the diffractogram of XRD and supported by the results of FT-IR. Morphology particles could be seen from the micrograph of SEM. The acidity was analyzed by FT-IR using pyridine as probe which showed high Lewis and Brønsted acid sites. Nitrogen adsorption-desorption determined the surface area of sample HX, that is $80.240 \text{ m}^2/\text{g}$ with the pore size about 3,41 nm. SEM micrograph showing the morphology of particle NaX is octahedral. Zeolite HX catalytic activity was studied in the esterification of acetic acid with benzyl alcohol with optimum condition is 1 : 4 ratio and the reaction time is 8 hours, showed the highest conversion (58.78%). The Conversion of catalyst loading variety was improved as the mount of percentage of loading catalyst. HX activity was compared with H-kaolin showing the higher conversion of product. The product of esterification between acetic acid and benzyl alcohol was characterized by GC-MS, showed the better selectivity of benzyl acetate.

Keywords: Zeolite X, Characterization, Esterification, Benzyl Acetate.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga dapat menyelesaikan penyusunan naskah tesis yang berjudul **“Esterifikasi Asam Asetat Menggunakan Katalis Zeolit X dari Kaolin Bangka Belitung”**. Penulisan naskah tesis ini dapat selesai karena adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku dosen pembimbing tesis dan ketua jurusan kimia ITS yang telah memberikan bimbingan, masukan, saran, arahan serta memberikan motivasi dalam penyelesaian naskah tesis ini
2. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi Magister Kimia Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya.
3. Dr. Afifah Rosyidah selaku dosen wali serta seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS.
4. Kedua orang tua dan keluarga yang selalu memberikan doa dan dukungan.
5. Teman-teman Program Pascasarjana Kimia angkatan 2015 – 2016 terutama Ahmad Anwarud Dawam dan Diwasasri Pradini, serta rekan-rekan seperjuangan di Laboratorium Kimia Material dan Energi (KME)
6. Anggota DP Reseach Group yang turut membantu dalam menyelesaikan penelitian tesis ini.
7. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian naskah tesis ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan naskah tesis ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu segala macam kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi perbaikan selanjutnya.

Surabaya, 28 Agustus 2017

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL	xxi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	4
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Batasan Penelitian	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Kaolin	5
2.2 Zeolit	7
2.2.1 Zeolit X	10
2.2.2 Sintesis Zeolit X	11
2.2.3 Sintesis Zeolit X dari Kaolin	13
2.2.4 Keasaman Katalis Zeolit X	14
2.3 Reaksi Esterifikasi	16
2.3.1 Reaksi Esterifikasi Asam Asetat dan Kondisi yang Mempengaruhi ...	18
2.3.2 Katalis Reaksi Esterifikasi Asam Asetat	20
2.4 Tinjauan Instrumentasi	23
2.4.1 Spektroskopi FTIR	23
2.4.2 Difraksi Sinar-X (XRD)	24
2.4.3 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	25
2.4.4 Keasaman Permukaan	26
2.4.4 N ₂ Adsorpsi-Desorpsi	28
2.5 <i>Gas Chromatography-Mass Spectrofotometry</i> (GC-MS)	3

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	33
3.1 Alat dan Bahan	33
3.1.1 Alat.....	33
3.1.2 Bahan.....	33
3.2 Prosedur Penelitian	34
3.2.1 Sintesis Zeolit NaX.....	38
3.2.2 Pertukaran Kation NaX.....	35
3.3 Karakterisasi Padatan.....	36
3.3.1 Spektroskopi FTIR	36
3.3.2 Difraksi Sinar-X (XRD)	36
3.3.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	<u>36</u>
3.3.4 Adsorpsi Piridin FTIR	37
3.3.5 N ₂ Adsorpsi-Desorpsi.....	37
3.4 Uji Aktivitas Katalitik.....	38
3.4.1 Reaksi Esterifikasi	38
3.4.2 Penentuan Konversi Benzil Asetat	39
3.5 Analisis Metil Ester dengan GC-MS	<u>39</u>
BAB 4 PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis Zeolit NaX.....	<u>41</u>
4.2 Pertukaran Kation	<u>43</u>
4.3 Karakterisasi Katalis	<u>43</u>
4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	43
4.3.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	45
4.3.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	47
4.3.4 Uji Keasaman.....	49
4.3.5 Adsorpsi-Desorpsi N ₂	51
4.4 Aktivitas Katalitik dalam Reaksi Esterifikasi.....	<u>55</u>
4.4.1 Pengaruh Rasio Molar Reaktan	57
4.4.2 Pengaruh Waktu Reaksi.....	59
4.4.3 Pengaruh Katalis yang ditambahkan (<i>Loading</i> katalis)	61
4.5 Hasil Analisis Produk menggunakan GC-MS	<u>63</u>

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	<u>67</u>
5.2 Saran	<u>68</u>
DAFTAR PUSTAKA	69
LAMPIRAN.....	77
BIODATA PENULIS	99

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. (a) Serbuk kaolin, (b) Mikrograf kaolin	5
Gambar 2.2. Struktur kaolinit.....	6
Gambar 2.3. <i>Secondary Building Unit</i> (SBU) penyusun kerangka zeolit.....	8
Gambar 2.4. Struktur, sistem mikropori dan dimensi dari 4 zeolit yaitu faujasit (Zeolit X,Y), zeolit ZSM-12, silikalit-1 (ZSM-5)	9
Gambar 2.5. Struktur Zeolit X	10
Gambar 2.6. Struktur silika-alumina pada zeolit dengan kation Na^+	11
Gambar 2.7. Transformasi sisi asam Brønsted ke sisi asam Lewis	14
Gambar 2.8. Pengaruh keasaman katalis terhadap konversi asam asetat.....	15
Gambar 2.9. Mekanisme reaksi esterifikasi asam asetat dari karboksilat dengan alkohol	17
Gambar 2.10. Konversi reaksi esterifikasi asam asetat dengan variasi alkohol....	18
Gambar 2.11. Pengaruh <i>loading</i> katalis terhadap konversi reaksi esterifikasi	19
Gambar 2.12. Pengaruh suhu reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (□ selektivitas (ester), ● konversi, ▲ selektivitas yang lain)	20
Gambar 2.13. Daerah vibrasi zeolit X standar	23
Gambar 2.14. Pola difraksi sinar-X dari zeolit X	25
Gambar 2.15. Mikrograf zeolit NaX dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,8	26
Gambar 2.16. Interaksi piridin dengan permukaan katalis	27
Gambar 2.17. Spektra adsorpsi piridin FT-IR pada zeolit X terkalsinasi	28
Gambar 2.18. Tipe grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen berdasarkan IUPAC	29
Gambar 2.19. Grafik N_2 adsorpsi-desorpsi zeolit NaX dan NaX SDBS	30
Gambar 2.20. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi.....	32
Gambar 2.21. Spektra massa benzil asetat dari waktu retensi 9,491	32
Gambar 3.1. Rangkaian alat untuk reaksi esterifikasi.....	38
Gambar 4.1. Pola difraksi sinar-X dari sampel kaolin Bangka Belitung, zeolit NaX hasil sintesis dan zeolit X standar.....	44
Gambar 4.2. Spektra FTIR dari kaolin Bangka Belitung dan sampel NaX	45

Gambar 4.3. Morfologi Sampel NaX.....	48
Gambar 4.4. Spektra EDX sampel Zeolit NaX.....	49
Gambar 4.5. Spektra FTIR dari daerah adsorpsi piridin kaolin Bangka Belitung dan sampel HX.....	50
Gambar 4.6. Grafik Isoterm N ₂ Adsorpsi-Desorpsi dari sampel HX dan kaolin Bangka Belitung.....	52
Gambar 4.7. Distribusi Ukuran Pori dari Kaolin dan Sampel HX menggunakan Metode BJH	53
Gambar 4.8. Distribusi Ukuran Pori dari kaolin dan Sampel HX menggunakan Metode SF	54
Gambar 4.9. Hasil Esterifikasi menggunakan katalis H-kaolin dan HX.....	56
Gambar 4.10. Pengaruh Sisi Asam serta Luas Permukaan mesopori terhadap Konversi asam asetat menggunakan H-kaolin dan HX.....	57
Gambar 4.11. Hasil Esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi Molar Reaktan (a) 1 : 2 (b) 1 : 4 (c) 1 : 6 pada waktu reaksi 240 menit.....	58
Gambar 4.12. Pengaruh Variasi Molar reaktan Terhadap Konversi asam asetat menggunakan katalis HX pada reaksi esterifikasi asam asetat	59
Gambar 4.13. Hasil Esterifikasi menggunakan katalis HX, Variasi Waktu reaksi (menit) (a) 240 (b) 360 (c) 480 (d) 600 (e) 720	60
Gambar 4.14. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi asam asetat (%)	61
Gambar 4.15. Hasil Reaksi Esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi <i>loading</i> katalis (a) 2,5% (b) 5% (c) 10%	62
Gambar 4.16. Pengaruh <i>loading</i> katalis terhadap Konversi(%) hasil esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol	62
Gambar 4.17. Kromatogram Produk reaksi esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi molar 1 : 4, <i>loading</i> katalis 2,5% selama 480 menit	63
Gambar 4.18. Spektra Massa (a)Benzil Alkohol dan (b) Benzil Asetat.....	64
Gambar 4.19. Usulan Mekanisme Reaksi Esterifikasi pembentukan benzil asetat (Kirumaki dkk., 2004).....	65

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Data presentase kandungan kaolin Bangka Belitung.....	6
Tabel 2.2. Zeolit disintesis dari kaolin	7
Tabel 2.3. Sintesis zeolit X dari kaolin	13
Tabel 2.4. Konsentrasi asam Brønsted dan asam Lewis zeolit HX	15
Tabel 2.5. Konversi benzil asetat pada variasi rasio molar reaktan dan waktu ...	20
Tabel 2.6. Katalis pada reaksi esterifikasi asam asetat	21
Tabel 2.7. Data daerah vibrasi zeolit X standar	24
Tabel 2.8. Keterangan masing-masing tipe pada Gambar 2.19	29
Tabel 2.9. Sifat fisika dari zeolit NaX karakterisasi N ₂ Adsorpsi- Desorpsi	30
Tabel 4.1. Bilangan Gelombang Spesifik Spektra FTIR Sampel NaX	47
Tabel 4.2. Jumlah Sisi Asam Brønsted dan Lewis	51
Tabel 4.3. Hasil Analisis Permukaan dan Pori dari kaolin Sampel HX.....	54
Tabel 4.4. Karakteristik katalis HX dan H-kaolin.....	56
Tabel 4.5. Konversi Asam Asetat dengan Variasi Molar Reaktan dan Waktu	59

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit merupakan padatan kristalin mikropori yang tersusun atas unit bangun dasar tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 (Lobo, 2003). Zeolit X merupakan kelompok zeolit faujasit (FAU) yang tersusun atas *sodalit cage* dan disatukan melalui perluasan cincin-6 (D6R) serta bergabung melalui bidang heksagonal. Struktur dalam *cage* besar berdiameter 1,3942 nm yang memungkinkan molekul yang lebih besar masuk dalam *cage* (Lee dkk., 2007). Struktur kristal yang unik, bersifat selektif, keasaman yang tinggi dan tahan terhadap panas menjadikan zeolit X digunakan secara luas sebagai adsorben dan katalis (Niwa dkk., 2010).

Zeolit X telah disintesis dari larutan induk gel yang mengandung sumber alumina, silika, kation, dan air melalui metode hidrotermal. Sumber alumina dan silika yang digunakan untuk sintesis zeolit X adalah aluminosilikat komersial (Wang dkk., 2016). Cahyo (2016) telah mensintesis zeolit X dari natrium aluminat dan natrium silikat sebagai sumber aluminosilikat komersial. Sumber silika dari natrium metasilikatnonahidrat dan sumber alumina dari aluminium propoksida (AIP) juga digunakan untuk sintesis zeolit X (Qamar dkk., 2016). Yang dkk. (2006) telah menggunakan LUDOX (*colloidal silica*) sebagai sumber silika untuk sintesis zeolit X.

Bahan komersial relatif memiliki harga yang mahal. Inovasi terbaru yang bertujuan untuk mengurangi biaya produksi zeolit X adalah menggunakan mineral alam sebagai pengganti sumber alumina komersial. Mineral alam yang telah sukses digunakan sebagai sumber alumina untuk sintesis zeolit X diantaranya adalah *rice husk* (Dalai dkk., 2005) dan *fly ash* (Purnomo dkk., 2012). Kondisi sintesis zeolit juga dipengaruhi oleh bahan dasar yang digunakan.

Zeolit bersilika rendah seperti zeolit X telah disintesis dari kaolin sebagai sumber alumina dan silika dengan penambahan sejumlah silika dari natrium silikat (Belviso dkk., 2013) dan LUDOX (Cahyo, 2016). Garabshi dkk. 2016 telah

mensintesis zeolit X dari kaolin sebagai sumber silika dan alumina tanpa menggunakan kalsinasi dengan menambahkan natrium aluminat sebagai sumber alumina. Kristalisasi dilakukan pada suhu 90°C selama 72 jam dan menghasilkan kristalinitas tinggi (97,5%). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa zeolit X dapat disintesis dari kaolin sebagai sumber alumina dan silika tanpa pra-perlakuan namun tetap mendapatkan karakteristik zeolit X yang baik.

Zeolit X memiliki stabilitas termal dan kapasitas penukar kation yang baik, sehingga menjadikan zeolit X digunakan sebagai katalis terutama katalis asam. Kemampuan zeolit X untuk mengkatalisis berbagai jenis reaksi sangat berkaitan dengan sifat keasamannya. Hal ini dikarenakan zeolit X memiliki sisi asam Brønsted dan Lewis. Sisi asam Brønsted pada zeolit X berasal dari Si-(OH)-Al, sedangkan sisi asam Lewis dihasilkan dari ion Al pada permukaan padatan (Armaroli dkk., 2006). Keasaman zeolit X sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalitiknya. Aktivitas katalitik zeolit meningkat dengan bertambahnya keasaman zeolit (Peters dkk., 2006). Chung dkk. (2008) telah melaporkan hasil keasaman H-FAU dan katalis lainnya dengan menggunakan NH₃-TPD. Keasamaan katalis yang semakin meningkat akan meningkatkan konversi reaksi. Selain itu, diameter pori zeolit X yang cukup besar dan diharapkan mampu mendifusikan reaktan untuk berinteraksi dengan sisi asam, sehingga diharapkan zeolit X memiliki aktivitas yang baik terhadap reaksi esterifikasi asam asetat.

Esterifikasi merupakan reaksi substitusi asil nukleofilik dengan gugus karbonil pada asam karboksilat yang berperan sebagai elektrofil dan alkohol sebagai nukleofil. Produk ester hasil esterifikasi pada umumnya digunakan sebagai pelarut, wewangian (*fragrance*) atau pemberi aroma pada bahan kimia, akan tetapi konversi dalam reaksi esterifikasi dibatasi oleh laju yang lambat dan reversibel, sehingga diperlukan katalis dan reaktan yang berlebih untuk membuat kesetimbangan berjalan kearah produk. Katalis yang digunakan adalah katalis homogen atau heterogen. Meskipun katalis homogen memiliki kekuatan katalitik yang tinggi, akan tetapi beberapa katalis homogen misalkan asam sulfat dan asam sulfonat *p*-toluena memberikan hasil samping reaksi karena sifatnya yang korosif dan menghasilkan limbah asam yang mencemari lingkungan (Liu dkk., 2016). Oleh karena itu, pada reaksi ini digunakan katalis heterogen sebagai katalis reaksi esterifikasi, yaitu zeolit X.

Kirumakki dkk. (2004) mempelajari aktivitas katalitik H-FAU tipe Y pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan *catalyst loading* 0,5 gram menghasilkan konversi sebesar 37% dengan selektivitas 82% terhadap benzil asetat. Kirumakki dkk. (2001) juga mempelajari kondisi reaksi yang meliputi waktu reaksi dan perbandingan mol reaktan dari esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan menggunakan katalis H-FAU. Konversi paling tinggi yaitu 86% dihasilkan pada waktu reaksi 15 jam dengan perbandingan molar reaktan adalah 2 : 1.

Optimasi kondisi reaksi pada esterifikasi asam asetat juga dilakukan melalui variasi alkohol yang telah dilaporkan oleh Jermy dkk. (2005), melaporkan aktivitas katalitik dari katalis heterogen terhadap reaksi esterifikasi asam asetat dengan n-butil alkohol, isobutil alkohol dan ters-butil alkohol. Kondisi dilakukan pada suhu 125°C selama 4 jam dengan ratio reaktan 1:2 dan variasi *loading* katalis. Konversi yang paling besar adalah 80,5% dari asam asetat dan n-butil alkohol. Katalis yang ditambahkan (*loading* katalis) juga mempengaruhi reaksi esterifikasi asam asetat. Semakin meningkat *loading* katalis laju reaksi juga akan semakin meningkat. Mekkala dkk. (2013) telah melaporkan pengaruh *loading* katalis terhadap waktu. *Loading* katalis tertinggi yaitu 0,05 gram/cc menunjukkan konversi yang paling besar pula yaitu 68%. Kondisi reaksi esterifikasi yang optimum diharapkan mampu menghasilkan konversi yang tinggi.

Pada penelitian ini, zeolit X akan disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina. Aktivitas katalitik zeolit X tersebut diuji untuk reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol, serta akan dibandingkan dengan aktivitas kaolin. Berdasarkan uraian diatas, penggunaan zeolit X diharapkan dapat meningkatkan konversi produk (benzil asetat) dari reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol serta dihasilkan selektivitas yang tinggi terhadap benzil asetat. Konversi yang tinggi dapat dihasilkan dari optimasi parameter reaksi seperti rasio molar reaktan, *loading* katalis dan waktu reaksi.

1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian sebelumnya, zeolit X telah disintesis dengan beberapa jenis sumber silika dan alumina komersial secara terpisah dengan komposisi tertentu. Di sisi lain, kaolin yang melimpah sebagai sumber alumina dan silika

diharapkan mampu mengurangi biaya produksi zeolit X. Zeolit X memiliki potensi sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam asetat karena memiliki keasaman zeolit X yang tinggi. Akan tetapi pengaruh konversi reaksi tidak hanya ditentukan oleh keasaman. Kondisi optimum reaksi diperlukan untuk menghasilkan konversi asam asetat yang tinggi. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan optimasi reaksi esterifikasi asam asetat dengan memperhatikan variasi waktu reaksi, rasio molar reaktan dan katalis yang ditambahkan (*catalyst loading*).

1.3 Batasan Penelitian

Batasan pada penelitian ini adalah :

1. Sintesis zeolit X dan Karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X, FT-IR, SEM, adsorpsi piridin, N₂ adsorpsi-desorpsi, dan GC-MS.
2. Katalis hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam asetat dan dibandingkan dengan aktivitas katalis kaolin. Parameter yang dipelajari adalah variasi mol reaktan, *loading* katalis dan waktu reaksi.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan produk esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol yang akan di kontrol dengan beberapa parameter untuk menghasilkan konversi yang optimum menggunakan katalis HX yang telah disintesis dari kaolin Bangka Belitung sebagai sumber silika dan alumina.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dilakukannya penelitian ini adalah mengetahui pengaruh kaolin sebagai sumber silika dan alumina pada sintesis katalis zeolit X, serta mengetahui pengaruh waktu reaksi, rasio reaktan, *loading* katalis dan kondisi optimum untuk reaksi esterifikasi asam asetat menggunakan katalis zeolit X hasil sintesis.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

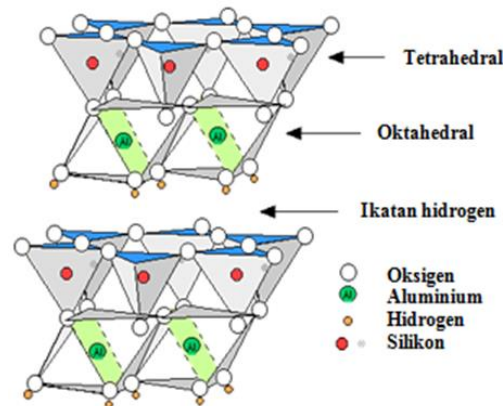
2.1 Kaolin

Kaolin adalah bahan tambang alam yang merupakan salah satu jenis tanah lempung (*clay*) yang biasanya berwarna putih atau putih keabu-abuan (Gambar 2.1(a)), tersusun dari 10-95% mineral dan sebagian besar terdiri dari kaolinit (85-95%), aluminosilikat hidrat dengan komposisi teoritis SiO_2 46.54%, Al_2O_3 39,5% dan H_2O 13,96% (Pan dkk., 2016). Selain kaolinit, kaolin juga tersusun dari kuarsa, mika, feldspar, illit, montmorilonit dan sedikit frebauxit, zirkon, rutil, kyanit, silliminat, grafit, atapulgit dan haloisit (Adamis, 2005).

Kaolinit dengan rumus kimia $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ merupakan lapisan-lapisan dari gabungan struktur pseudoheksagonal, beberapa ruas yang lebih besar, dan tumpukan *vermicular* dengan diameter 0,2-12 μm (Gambar 2.1(b)). Luas permukaan partikel kaolinit per unit massa sekitar 15 m^2/gram dengan densitas 2,1-2,6 g/cm^3 dan kapasitas penukar kationnya rendah yaitu sekitar 2-10 meq/100g (Rashad, 2013). Secara struktural, kaolinit terdiri dari lapisan alumina oktahedral yang dibentuk oleh kation Al^{3+} berkoordinasi dengan anion OH dan silika tetrahedral yang dibentuk oleh kation Si^{4+} berkoordinasi dengan anion O^{2-} . Kedua lapisan ini tersusun 1:1 yang dihubungkan oleh atom oksigen yang berasal dari Si. Sedangkan Ujung-ujung silika tetrahedral dan lapisan yang berdekatan lembar oktahedral membentuk lapisan yang dihubungkan oleh ikatan van der Waals dan hidrogen seperti Gambar 2.2 (Cheng dkk, 2012).



Gambar 2.1. (a) Serbuk kaolin, (b) Mikrograf kaolin (Qoniah,2014)



Gambar 2.2. Struktur kaolinit (Cheng dkk,2012).

Karakteristik kaolin menentukan penggunaannya sebagai mineral industri yang dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti kondisi geologi di daerah kaolin terbentuk, misalkan di daerah Kalimantan Barat, Kalimantan Selatan, dan Pulau Bangka dan Belitung, dan total komposisi mineralogi deposit kaolin. Kaolin di daerah Bangka Belitung memiliki tingkat kecerahan yang relatif tinggi karena kandungan besi dan titanium yang rendah, kandungan presentase kaolin Bangka Belitung dapat dilihat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1. Data presentase kandungan kaolin Bangka Belitung

Senyawa	Persentase (%)
Al_2O_3	36
SiO_2	54,9
P_2O_5	0,88
K_2O	2,88
CaO	0,58
TiO_2	0,551
V_2O_5	0,03
Fe_2O_3	3,37
CuO	0,097
Rb_2O	0,18

ZnO	0,02
NiO	0,585

Karakteristik kaolin dapat diubah dengan perlakuan termal dan kimiawi, misalkan kaolinit dapat mengalami perubahan struktur karena pemanasan pada tekanan atmosfer normal. Pada suhu 550-600°C kaolin akan mengalami perubahan struktur menjadi metakaolin yaitu fase transisi yang sangat reaktif. Kalsinasi memecah struktur kaolin yaitu lapisan alumina dan silika menjadi mengerut dan kehilangan '*long-range order*' dan menyebabkan massa ion OH⁻ hilang 14 %, kemudian pada suhu 925-950°C metakaolin akan berubah menjadi spinel Si₃Al₄O₁₀, yang terkadang dapat juga terbentuk struktur γ -alumina, dan pada suhu di atas 1050°C spinel akan bertransformasi menjadi mulit dan kristobalit (Kakali dkk., 2001).

Kandungan silika dan alumina yang besar serta kandungan besi yang rendah menjadikan kaolin sangat berpotensi sebagai bahan dasar sintesis zeolit. Sintesis zeolit dari kaolin dapat dilakukan dengan cara mereaksikan kaolin dengan asam atau dengan penyesuaian rasio SiO₂/Al₂O₃ (Pan dkk., 2014). Penggunaan kaolin sebagai bahan baku sintesis zeolit secara ekonomis lebih menguntungkan daripada sumber sintetis lainnya. Berbagai jenis zeolit baik dari rasio SiO₂/Al₂O₃ rendah atau tinggi telah disintesis dari sumber silikat dan aluminat kaolin, seperti pada Tabel 2.2.

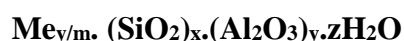
Tabel 2.2. Zeolit disintesis dari kaolin

Si/Al	Tipe Zeolit	Referensi
Rendah	NaA	Wang dkk. (2014)
Rendah	NaX	Chandrasekhar dkk. (2004)
Rendah	NaY	Mohammed dkk. (2016)
Rendah	P	Chen dkk. (2012)
Tinggi	ZSM-5	Rustam (2013)

2.2 Zeolit

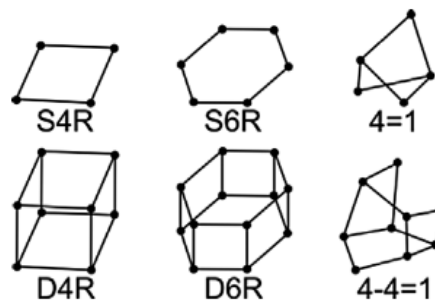
Zeolit merupakan material yang memiliki ukuran pori mikro dan seragam dengan struktur kristal yang teratur. Zeolit terbentuk dari silika alumina yang terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan air (Hay, 1966). Kerangka kristal alumina silikat ini terdiri dari unit-unit tetrahedral $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ yang saling dihubungkan dengan atom O.

Rumus Empirik zeolit yang ditetapkan oleh IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) adalah :



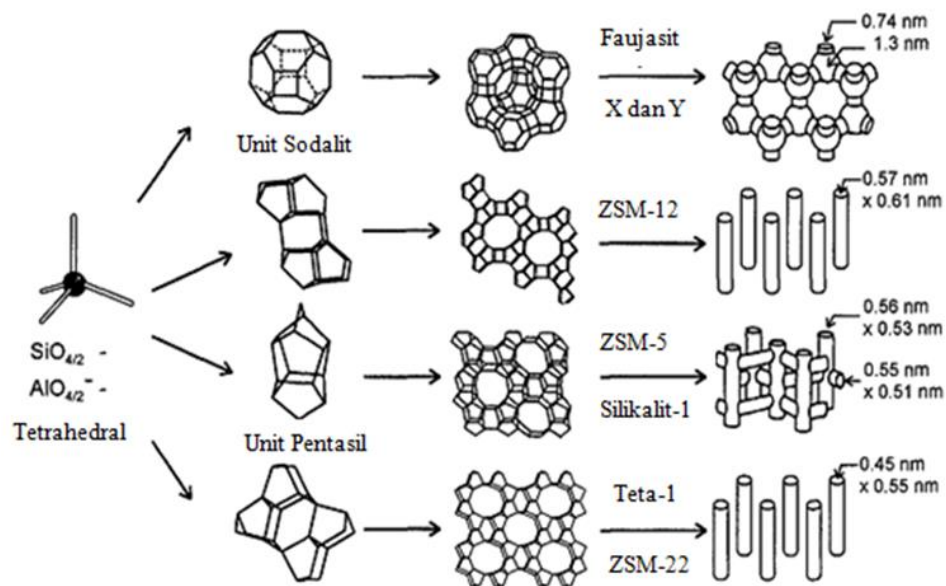
dimana, Me adalah kation dengan ekivalen y/m yang mampu menetralkan kerangka zeolit. $[(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y]$ merupakan kerangka zeolit bermuatan negatif dengan nilai $(x+y)$ adalah jumlah kerangka tetrahedral dalam unit sel per satuan kristal sedangkan $z\text{H}_2\text{O}$ adalah sejumlah molekul air yang terhidrat dalam kerangka zeolit (Weitkamp, 2000)

Kerangka zeolit dari tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ memiliki struktur tiga dimensi dari zeolit merupakan unit tetrahedral dari TO_4 , dengan T berupa aluminium atau silikon yang berikatan dengan atom oksigen (Perego dkk., 1997). Struktur zeolit memiliki unit bangun primer (*Primary Building Unit*), unit bangun sekunder (*Secondary Building Unit*), dan unit bangun tersier/composit (*Tersier Building Unit*) (Mozgawa, 2011). Unit bangun primer terdiri dari 4 atom oksigen yang mengelilingi atom pusat Si^{4+} atau Al^{3+} . Unit bangun primer ini akan membentuk struktur 3 dimensi, dimana satu atom oksigen dipakai bersama oleh dua tetrahedral. Unit bangun primer tersebut akan membentuk kerangka unit bangun sekunder dari suatu zeolit yang terdiri dari satu atau dua cincin tetrahedral membentuk struktur tiga dimensi. Beberapa SBU (Gambar 2.3) yang terbentuk akan bergabung menghasilkan jenis struktur kristal zeolit. Struktur kristal zeolit akan membentuk berbagai kerangka zeolit yang memiliki rongga atau pori-pori dengan ukuran yang bervariasi.



Gambar 2.3. *Secondary Building Unit (SBU)* penyusun kerangka zeolit (Mozgawa, 2011)

Kerangka zeolit yang biasanya dimanfaatkan sebagai katalis, absorben dan penyaring molekular adalah gabungan antara pori dan kaviti yang membentuk sistem kanal berkelok-kelok sepanjang struktur. Kerangka zeolit yang berbeda akan menghasilkan struktur, sistem mikropori dan dimensi dari tipe zeolit berbeda. Gambar 2.4 menunjukkan struktur, sistem mikropori dan dimensi dari faujasit (zeolit X,Y), zeolit ZSM-12, silikalit-1 (ZSM-5), theta-1 (ZSM-22) (Weitkamp, 2000).

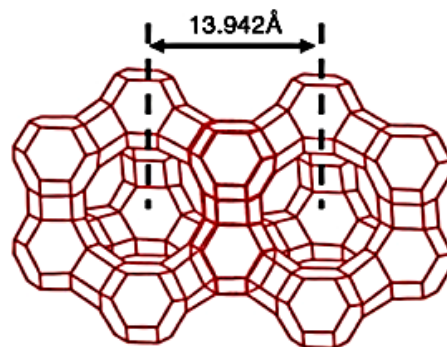


Gambar 2.4. Struktur, sistem mikropori dan dimensi dari 4 zeolit yaitu faujasit (zeolit X,Y), zeolit ZSM-12, silikalit-1 (ZSM-5), theta-1 (ZSM-22) (Weitkamp, 2000).

Penamaan zeolit diatas didasarkan oleh penemu mereka, oleh karena itu sebagian besar perusahaan yang terlibat dalam sintesis zeolit awal, nama-nama yang berasal dari mereka: ZSM untuk Zeolite Socony Mobil, LZ untuk Linde Zeolit (Linde zeolit X dan Linde zeolit Y), ECR untuk Exxon Corporate Research, dan SSZ untuk Standard Selektif Zeolit (dari Chevron). Praktek ini terus terjadi sampai sekarang, saat ini muncul dengan sebutan berdasarkan perguruan tinggi juga (misalnya, ITQ untuk Instituto de Tecnologia Quimica di Valencia) (Puppe, 1999).

2.2.1 Zeolit X

Zeolit X merupakan kelompok zeolit faujasit (FAU) yang tersusun atas *sodalit cage* yang disatukan melalui perluasan cincin-6 (D6R) dan bergabung melalui bidang heksagonal (Gambar 2.5). Struktur dalam *cage* besar berdiameter 1,3942 nm, yang membentuk jaringan tiga dimensi dimana masing-masing *cage* dihubungkan dengan geometri tetrahedral pada 4 *cage* besar yang lain melalui pembukaan cincin-12. Diameter cincin-12 berukuran 0,74 nm memungkinkan molekul yang lebih besar masuk dalam *cage* (Lee dkk., 2007).

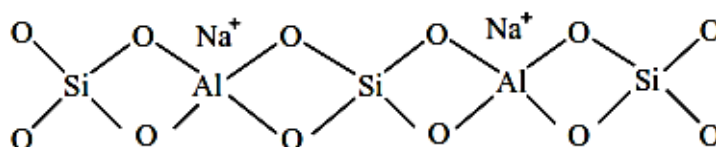


Gambar 2.5. Struktur Zeolit X (Lee dkk., 2007).

Zeolit X merupakan zeolit bersilika rendah dengan rasio Si/Al antara 2 sampai 5 (Zhang dkk., 2013). Struktur zeolit X merupakan kristal mineral alumino-silikat yang terbentuk dari koordinasi polihedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dengan sistem kerangka terbuka dengan rongga-rongga dan pori-porinya ditempati

oleh kation dan molekul air. Setiap ion silika mempunyai muatan $4+$ yang dinetralkan oleh 4 oksigen tetrahedral yang mengelilinginya, sehingga tetrahedral dari silika bermuatan netral. Tetrahedral alumina mempunyai muatan -1 , karena ion aluminium yang bermuatan $+3$ berikatan dengan empat ion oksigen. Muatan negatif tersebut dinetralkan oleh kation penyeimbang yang terdapat di luar kerangka (Gates, 1992).

Kation penyeimbang diluar kerangka zeolit dapat ditukarkan dengan kation lain melalui proses pertukaran kation untuk keperluan aplikasi tertentu. Zeolit dengan rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ rendah mempunyai kapasitas pertukaran yang lebih tinggi dari pada zeolit dengan rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ tinggi. Kation Na^+ yang menetralkan muatan listrik spesies AlO^{4-} dan kation tersebut berada dekat dengan tetrahedral AlO^{4-} sebab muatan negatif lebih banyak terdapat di lokasi tersebut. Struktur alumina-silikat dengan kation penyeimbang Na^+ ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Struktur silika-alumina pada zeolit dengan kation pengimbang Na^+ (Layman dkk., 2003)

Zeolit X dengan kation penyeimbang yang mudah ditukarkan dengan kation lain misalkan Ca^{2+} , NH_4^+ atau K^+ . Hal ini yang menjadikan zeolit ini digunakan pada aplikasi sebagai katalis, terutama katalis asam.

Didasarkan pada struktur zeolit X tersebut, maka zeolit X memiliki sifat fisik dan kimia yang dipengaruhi oleh beberapa faktor kisi dan pori. Faktor kisi dipengaruhi oleh rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, dimana rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ini sekaligus menunjukkan keasaman pada zeolit. Rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ mempengaruhi kristalinitas, ukuran dan bentuk kristal serta kapasitas tukar kation. Rasio $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang semakin rendah memiliki kapasitas pertukaran kation yang tinggi, sehingga akan mempengaruhi sisi asam dan aktivitas katalitiknya (Sato dkk., 2003). Faktor pori ditunjukkan oleh diameter pori, apabila diameter pori besar maka luas permukaan serapan akan semakin kecil dan apabila diameternya

kecil maka zeolit tersebut akan mudah untuk menepis molekul lain yang hendak dilewatkan pada pori. Faktor pori juga menunjukkan parameter aksesibilitas suatu molekul dalam katalis dan ukuran diameter pori zeolit X yang besar akan memperbaiki aksesibilitas molekul reaktan dalam katalisis.

2.2.2 Sintesis Zeolit X

Zeolit dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam dan pembentukannya dipengaruhi oleh komposisi dari batuan induk, suhu, tekanan, pH, dan aktivitas ion tertentu. Zeolit hasil sintesis yang dibuat tidak sama persis dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintesis memiliki sifat fisik yang jauh lebih baik.

Secara umum zeolit X disintesis dari larutan induk gel yang mengandung sumber alumina, silika, kation, air dan molekul templat organik. Sumber alumina dan silika yang digunakan dalam sintesis zeolit komersial tersedia dalam bentuk larutan, gel, *fumed solid*. Tipe silika/alumina yang berbeda diketahui menghasilkan tipe zeolit yang berbeda dari campuran gel yang sama. Mineral alam seperti *rice husk ash* (Dalai dkk., 2005), *baggage fly ash* (Purnomo dkk., 2012), telah digunakan sebagai sumber alumina atau silika. Komposisi sumber silika/alumina berpengaruh terhadap sintesis zeolit X.

Metode yang paling banyak digunakan untuk sintesis zeolit X adalah kristalisasi hidrotermal (Wang dkk., 2016). Sebelum perlakuan hidrotermal, campuran berupa gel atau suspensi telah mengalami polimerisasi dan depolimerasi yang kemungkinan diikuti proses presipitasi. Perlakuan hidrotermal dalam sintesis zeolit biasanya dilakukan dalam sistem tertutup. Pada kondisi hidrotermal dengan temperatur rendah (di bawah 200°C), dimana campuran prekursor yang sangat jenuh mengalami nukleasi secara spontan dan proses kristalisasi terkontrol. Zhang dkk. (2013) telah melaporkan hasil sintesis zeolit X dari sumber alumina yaitu natrium aluminat dan sumber silika yaitu silika koloidal (LUDOX) melalui metode hidrotermal dengan variasi suhu hidrotermal antara 70, 80, 90 dan 130°C. Kristalinitas zeolit X yang paling tinggi ditunjukkan pada suhu hidrotermal 90°C,

sedangkan pada suhu 130°C menghasilkan fasa hidroksisodalit. Hidroksisodalit terbentuk akibat transformasi fasa zeolit NaX metastabil ke fasa zeolit yang lebih stabil secara termodinamika.

Sumber silika dan alumina, alkalinitas, templat, waktu kristalisasi, kandungan air, aging dan pengadukan merupakan variabel selain suhu hidrotermal yang dapat mempengaruhi karakteristik dari zeolit X (Rios dkk. 2009). Sifat katalitik zeolit X sebagai katalis dipengaruhi oleh ukuran kristal dan keasamannya yang berpengaruh terhadap kecepatan laju reaksi dan pembentukan produk (Doyle dkk., 2016).

2.2.3 Sintesis Zeolit X dari Kaolin

Sumber alumina dan silika untuk sintesis zeolit X berasal dari bahan komersial. Sumber alumina komersial misalkan natrium aluminat (Zhang dkk. 2013), aluminium isopropoksida (Qamar dkk., 2016), sedangkan bahan silikat komersial yang umumnya digunakan adalah *fumed silica* (Warzywoda dkk., 1999), natrium silikat (Cahyo, 2016), LUDOX (kolodial SiO₂) (Yang dkk., 2006) dan natrium metasilikat nonahidrat (Yang dkk., 2006), quartz (Chen dkk., 2012).

Tabel 2.3. Sintesis zeolit X dari kaolin

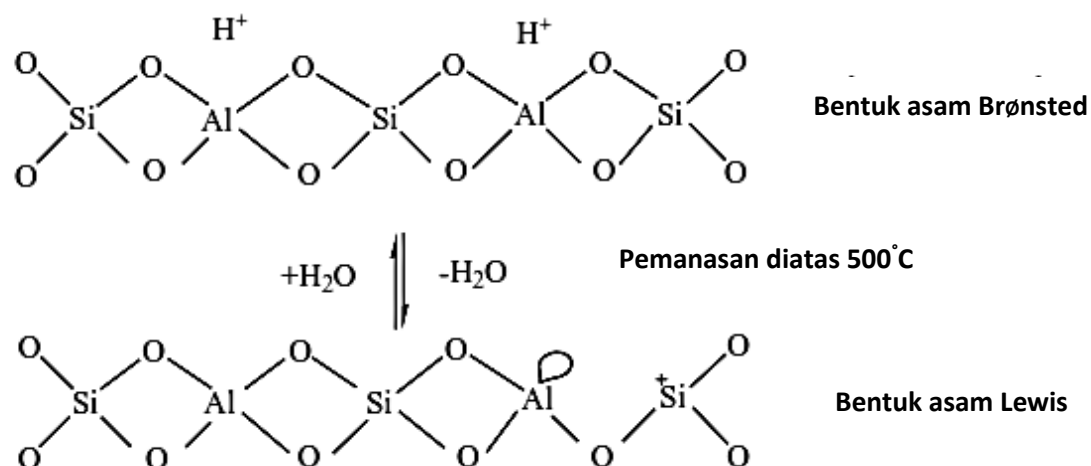
Kaolin	Kandungan	Kondisi Sintesis	Produk	Referensi
<i>Egyptian Kaolin</i>	-	Hidrotermal, 72 jam pada suhu 100°C	NaX	Mohammed, 2015
Kaolin Bulgaria (<i>Company</i>)	SiO ₂ (49 %), Al ₂ O ₃ (36,50%)	Kristalisasi 30 jam suhu 80°C	NaX	Georgiev dkk., 2013
<i>Commercial Chinese Kaolinite</i>	SiO ₂ (47,77 %) Al ₂ O ₃ (36,36%)	Kristalisasi 96 jam suhu 50°C	NaX	Belviso dkk., 2013
<i>Natural Kaolin</i> (dari Cina)	SiO ₂ (56,30 %) Al ₂ O ₃ (29,52%)	Kristalisasi 8 jam suhu 80°C	NaX	Ma dkk., 2014
Kaolin	SiO ₂ (45,86 %)	Kristalisasi 12	NaX	Cahyo, 2016

Bangka Belitung	Al ₂ O ₃ (22%)	jam suhu 110°C		
Kaolin Iran	-	Kristalisasi 10 jam suhu 95°C	NaX	Garshasbi dkk., 2017

Penggunaan bahan yang lebih murah sebagai pengganti bahan komersial yang mahal menjadi perhatian untuk sintesis zeolit, terutama di Indonesia yang kaya akan mineral alam. Mineral alam digunakan sebagai sumber alumina atau silika yang lebih ekonomis untuk sintesis zeolit. Salah satu mineral alam yaitu kaolin telah diteliti untuk sintesis zeolit X. Beberapa sintesis zeolit X dari kaolin telah ditunjukkan pada Tabel 2.3.

2.2.4 Keasaman Katalis Zeolit X

Zeolit X memiliki kapasitas penukar kation yang baik sehingga menjadikan zeolit X digunakan sebagai katalis terutama katalis asam. Sebelum digunakan untuk aplikasi katalis, zeolit X dilakukan pertukaran ion dengan kation H⁺ sehingga menghasilkan situs asam Brønsted. Keasaman katalis yang ditunjukkan dengan situs asam Brønsted yang berasal dari gugus hidroksil dalam struktur pori zeolit X. Banyaknya situs asam akan menentukan aktivitas zeolit X sebagai katalis dalam reaksi. Bentuk terprotonasi dari HX mengandung gugus hidroksil dimana proton berhubungan dengan muatan negatif di sekitar kerangka oksigen dalam tetrahedral alumina (Gates,1992). Gugus Lewis terjadi melalui proses dehidroksilasi dari dua gugus hidroksi akibat pemanasan pada temperatur tinggi, di atas 550 °C ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Transformasi sisi asam Brønsted ke sisi asam Lewis (Layman dkk., 2003).

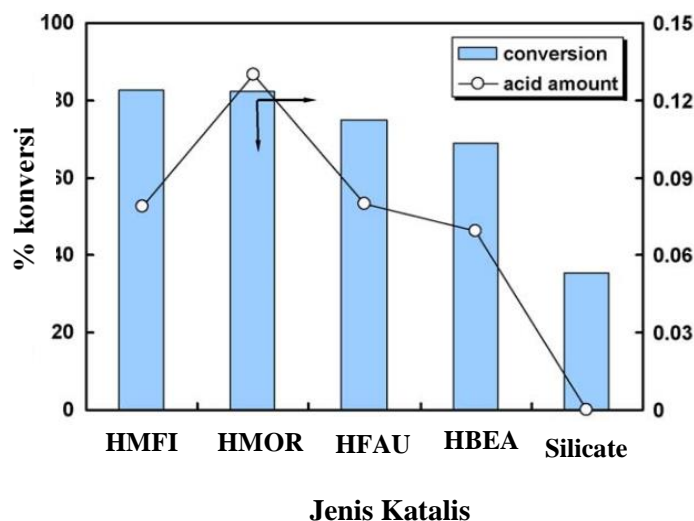
Studi keasaman zeolit X telah dilaporkan oleh Bendenia dkk. 2012, dimana konsentrasi dari situs Brønsted dan situs asam pseudo-Lewis diketahui menggunakan adsorpsi-desorpsi piridin. Variasi temperatur desorpsi dilakukan untuk mengetahui kekuatan asam seperti pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Konsentrasi asam Brønsted dan Lewis zeolit HX (Benedia dkk., 2012)

Zeolit	Desorpsi Temperatur (K)	Asam Lewis (μmolg^{-1})	Asam Bronsted (μmolg^{-1})
NaX	423	1188	326
	523	737	112
	623	22	32

Chung dkk. 2008 telah melaporkan hasil keasaman H-FAU dan katalis lainnya dengan menggunakan NH₃-TPD. Keasamaan katalis yang semakin meningkat akan meningkatkan konversi penurunan asam lemak bebas dari reaksi esterifikasi asam oleat dari minyak kedelai dengan metanol. Variasi katalis yang digunakan antara lain ZSM-5 (MFI), mordenit (MOR), faujasit (FAU), beta

(BEA). Keasaman katalis HFAU sebesar 0,05 mmol/g akan menghasilkan konversi sebesar 60% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.8.

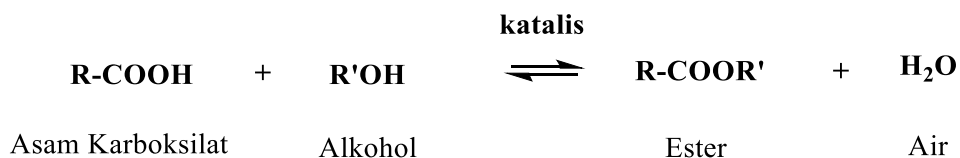


Gambar 2.1. Pengaruh keasaman berbagai katalis terhadap konversi asam asetat (Chung dkk., 2008).

Keasaman katalis dapat menunjukkan aktivitas katalis dalam reaksi serta berpengaruh pada konversi reaksi, terutama reaksi yang membutuhkan katalis asam seperti reaksi esterifikasi.

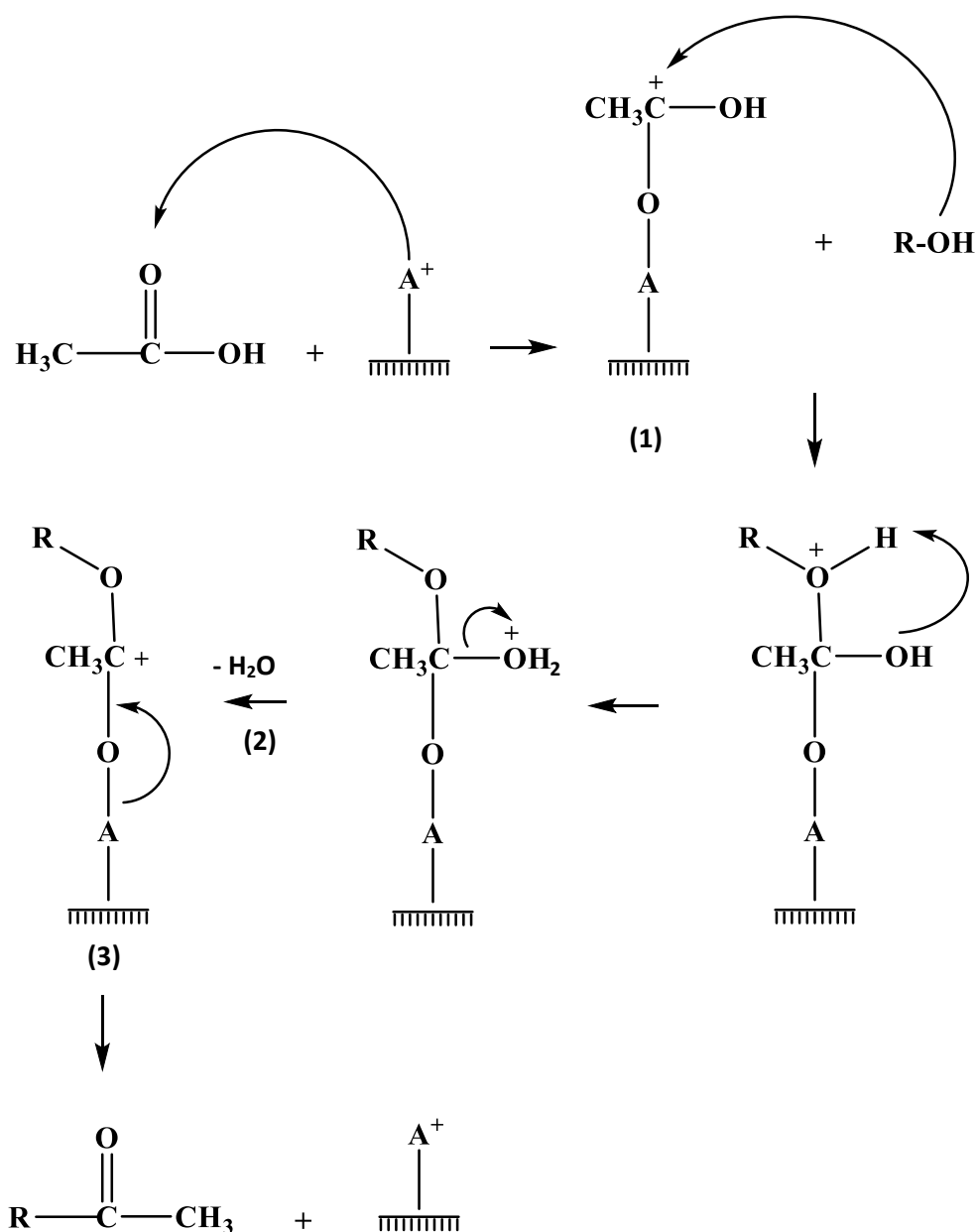
2.3 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah suatu reaksi pembentukan ester yang terjadi melalui reaksi kondensasi. Golongan Asam karboksilat (asam lemak) dan alkohol merupakan dua reaktan yang diperlukan dalam reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi dapat dipercepat dengan menggunakan katalis asam homogen (Miao dan Shanks, 2011) atau katalis asam heterogen (Mitran dkk., 2012). Untuk memperoleh rendemen yang tinggi dari ester, kesetimbangan harus digeser ke arah sisi ester, yaitu dengan melakukan reaksi pada suhu rendah (dibawah 120°C), reaktan alkohol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih dan air sebagai hasil samping reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi. Reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam dapat ditunjukkan sebagai berikut (Solomon dan Fryhle, 2002) :



Mekanisme reaksi esterifikasi (Gambar 2.9) terjadi melalui beberapa tahapan, yaitu (1) aktivasi asam asetat oleh asam Brønsted ataupun Lewis pada katalis, dilanjutkan dengan reaksi antara alkohol dan asam asetat teraktivasi (karbokation) pada katalis dan menghasilkan ion oksonium (2) reaksi dehidrasi yaitu hilangnya molekul air (3), tahapan lepasnya produk dari sisi asam katalis. Masing-masing langkah dalam proses reaksi adalah reversibel akan tetapi adanya alkohol berlebih, titik kesetimbangan reaksi mengarah pada pembentukan produk, sehingga diharapkan konversi produk akan tinggi.

Reaksi esterifikasi dilakukan untuk tujuan tertentu, misalkan esterifikasi untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Kadar asam lemak yang tinggi pada minyak akan mempengaruhi konversi dari biodiesel, sehingga perlu direduksi dengan reaksi esterifikasi. Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu. Reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari minyak kemiri sunan yang memiliki kandungan FFA (*Free Fatty Acid*) sebesar 2,44% telah dilakukan, dimana kandungan FFA setelah hasil reaksi adalah 0,09% (Holilah, 2013).

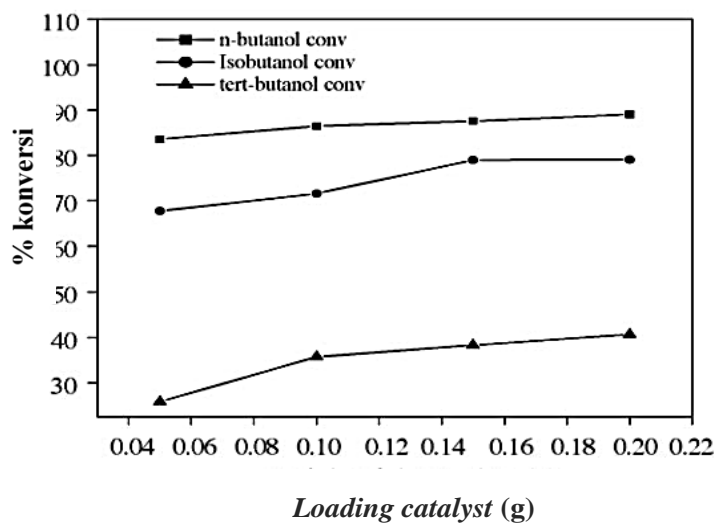


Gambar 2.9. Mekanisme reaksi esterifikasi dari asam karboksilat dengan alkohol (Kirumakki dkk., 2004).

2.3.1 Reaksi Esterifikasi Asam Asetat dan Kondisi yang Mempengaruhi

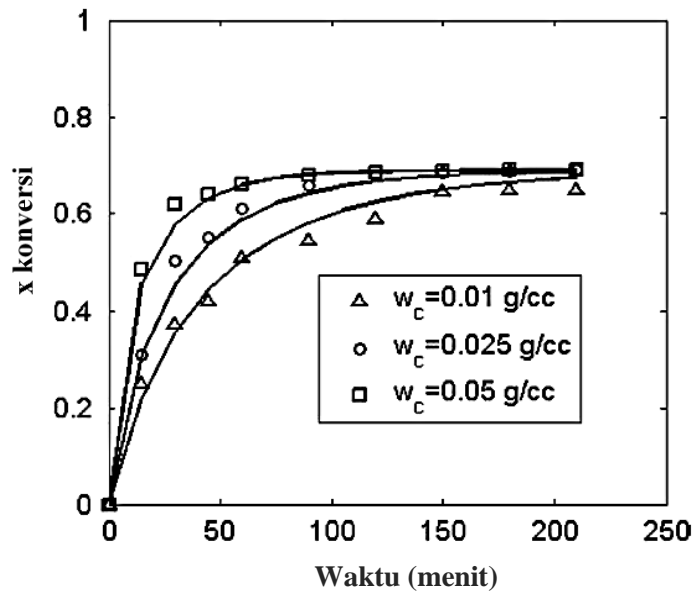
Reaksi esterifikasi dilakukan untuk menghasilkan produk ester yang selanjutnya dilakukan beberapa aplikasi, misalkan reaksi esterifikasi asam asetat dengan alkohol menghasilkan ester yang biasanya digunakan sebagai campuran *fragrance*. Esterifikasi asam asetat dengan variasi alkohol telah dilaporkan oleh Jermy dan Pandurangan (2005), melaporkan aktivitas katalitik dari katalis

heterogen terhadap reaksi esterifikasi asam asetat dengan n-butyl alkohol, isobutyl alkohol dan ters-butyl alkohol. Kondisi dilakukan pada suhu 125°C selama 4 jam dengan ratio reaktan 1 : 2 dan variasi *loading* katalis (Gambar 2.10). Perbandingan alkohol lebih besar digunakan untuk menggeser kesetimbangan kearah produk. Konversi yang paling besar adalah 80,5% dari produk asam asetat dan n-butyl alkohol.



Gambar 2.10. Konversi reaksi esterifikasi asam asetat dengan variasi alkohol (Jermy dan Pandurangan, 2005)

Katalis yang ditambahkan (*catalyst loading*) dapat mempengaruhi reaksi esterifikasi asam asetat, dimana semakin meningkatnya *loading* katalis maka laju reaksi juga akan semakin meningkat. Hal ini dikarenakan semakin banyak ion H^+ dari katalis yang digunakan pada reaksi, sehingga semakin banyak pula asam asetat yang teraktivasi dan bereaksi dengan alkohol. Mekala dkk. 2013 telah melaporkan pengaruh *loading* katalis dan suhu pada waktu tertentu terhadap konversi reaksi esterifikasi asam asetat dengan metanol menggunakan katalis heterogen. Pada suhu 343,15°C dihasilkan konversi yang meningkat seiring dengan meningkatnya *loading* katalis (Gambar 2.11).



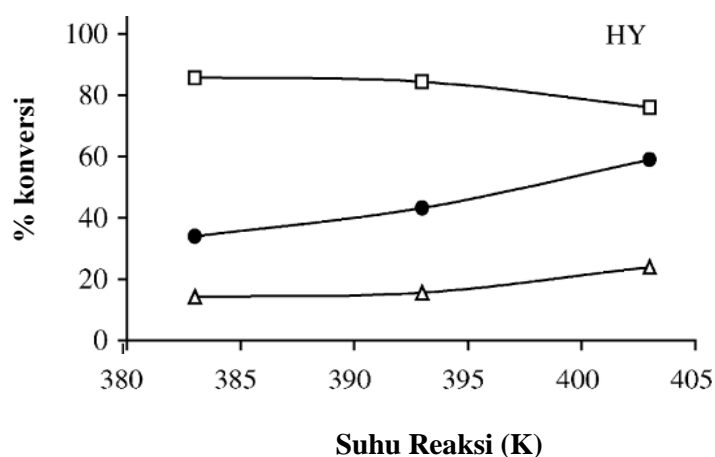
Gambar 2.11. Pengaruh *loading* katalis terhadap konversi reaksi esterifikasi (Mekkala dkk., 2013).

Kondisi reaksi yang meliputi waktu reaksi dan perbandingan mol reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan menggunakan katalis H-FAU tipe Y telah dilaporkan oleh kirumakki dkk. 2001. Konversi produk (benzil asetat) pada variasi rasio molar reaktan dan waktu reaksi ditunjukkan pada Tabel 2.5. Konversi yang paling tinggi ditunjukkan pada reaksi esterifikasi yang berjalan selama 15 jam dengan rasio asam asetat : benzil alkohol adalah 2 : 1.

Pengaruh temperatur terhadap reaksi esterifikasi asam asetat menggunakan katalis H-FAU juga telah dilaporkan oleh Kirumakki dkk. 2004. Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dilakukan pada rasio 2 : 1 selama 1 jam dengan *catalyst loading* adalah 0,5 gram. Suhu reaksi divariasikan pada 380 K sampai 405 K. Konversi asam asetat akan semakin meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi, sedangkan selektivitas terhadap benzil asetat akan menurun diatas suhu 393 K seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.12.

Tabel 2.5. Konversi benzil asetat pada variasi rasio molar reaktan dan waktu reaksi (Kirumaki dkk., 2001)

<i>Catalyst loading (0,5 g)</i>	Rasio Molar reaktan	Konversi Benzil Asetat (%)						
		1 jam	2 jam	4 jam	5 jam	6 jam	8 jam	15 jam
H-FAU	1 : 1	38	45	52	58	63	68	72
	1 : 2	41	59	66	71	5	80	82
	2 : 1	46	58	73	77	81	84	86



Gambar 2.12. Pengaruh suhu reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (□selektivitas (ester), ● konversi, ▲ selektivitas yang lain) (Kirumakki dkk., 2004)

2.3.2 Katalis Reaksi Esterifikasi Asam Asetat

Berbagai jenis katalis telah diaplikasikan pada reaksi esterifikasi menggunakan asam asetat sebagai sumber asam karboksilat. Katalis heterogen cenderung digunakan karena lebih mudah untuk dipisahkan kembali dari campuran reaktan akibat fasa yang berbeda dari reaktan, salah satu katalis heterogen adalah zeolit. Tabel 2.6 merupakan contoh beberapa katalis yang digunakan pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan beberapa variasi alkohol dan variasi kondisi reaksi tertentu.

Tabel 2.6. Katalis Reaksi Esterifikasi Asam Asetat

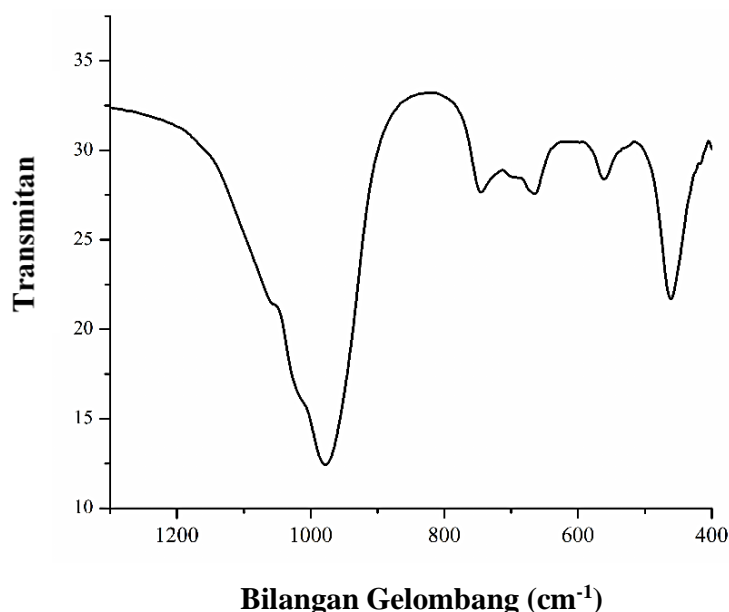
Reaktan	Katalis	Kondisi optimum	Konversi	Selektivitas	Referensi
Asam Maleat: Metanol	H-FAU	Rasio 1:5, <i>loading</i> katalis 15,941 kg/m ³ , waktu reaksi 4 jam, suhu 378 K	75,6%	-	(Induri dkk., 2010)
Asam Asetat: Butanol	H-USY	Rasio 1:2, waktu reaksi 6 jam, suhu 75°C	88%	-	Peter dkk. (2006)
	H-Beta		83%		
	H-MOR		66%		
	H-ZSM-5		61%		
Asam Asetat: Benzil alkohol	H-Y	Rasio reaktan 2:1, waktu reaksi 1 jam, suhu 383 K, <i>loading</i> katalis 0,5 g	37%	Benzil asetat 82%	Kirumakki dkk. (2004)
	H-Beta		45%	Benzil asetat 79%	
Asam Asetat: propanol	H-Y	Rasio reaktan 1:5, <i>loading</i> katalis 1 g, waktu reaksi 1 jam, suhu 383K	62%	-	Kirumakki dkk. (2006)

Asam Asetat: n- butanol			80%		
Asam Asetat: isopropanol			72%		
Asam Asetat: isobutanol			65%		
Asam Asetat: Benzil asetat		Rasio reaktan 1:2, <i>loading</i> katalis 0,5 g, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 403 K	76%	84%	Sharath dkk. (2001)
Asam asetat: n- butanol	Al- MCM- 41	Rasio reaktan 1:2, <i>loading</i> katalis 0,1g, 423 K	82,30%	-	Jermy dan Pandurangan (2005)
Asam Asetat : etanol	H-FAU	Rasio reaktan 1:4, <i>loading</i> katalis 0,15g, 403 K selama 5 jam	76%	-	Phung dkk. (2014)

2.4 Tinjauan Instrumentasi

2.4.1 Spektroskopi FTIR

Fourier Transform Infrared (FTIR) merupakan pengukuran dengan teknik pengumpulan spektra inframerah dan menghitung intensitas terhadap panjang gelombang atau bilangan gelombang (cm^{-1}). Analisis dengan metode ini didasarkan pada molekul yang memiliki frekuensi khusus yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi. Spektroskopi FTIR mendeteksi vibrasi spesifik dari suatu gugus fungsi dalam suatu sampel. Ketika sinar inframerah berinteraksi dengan materi, inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami akan mengalami vibrasi, *stretching*, atau *bending*. Energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis ikatan. Sebagai hasilnya, tipe ikatan yang berbeda akan mengadsorpsi sinar inframerah dalam rentang panjang gelombang yang spesifik untuk setiap karakteristik ikatan.



Gambar 2.13. Daerah vibrasi zeolit X standar (Ozdemir dan Piskin, 2013)

Zeolit X mempunyai gugus fungsional yang dapat diketahui dengan instrumen FTIR. Zeolit X pada spektra IR terdiri dari dua jenis vibrasi yaitu vibrasi internal, yang terkait dengan vibrasi SiO_4 dan AlO_4 sebagai unit

pembangun kerangka zeolit X dan vibrasi eksternal, yang terkait dengan ikatan-ikatan eksternal antar tetrahedral. Daerah vibrasi zeolit X dibagi menjadi lima daerah utama, yang masing-masing terkait dengan jenis yang spesifik dari vibrasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.13 Tabel 2.7.

Tabel 2.7. Data daerah vibrasi zeolit X standar (Ozdemir dan Piskin, 2013)

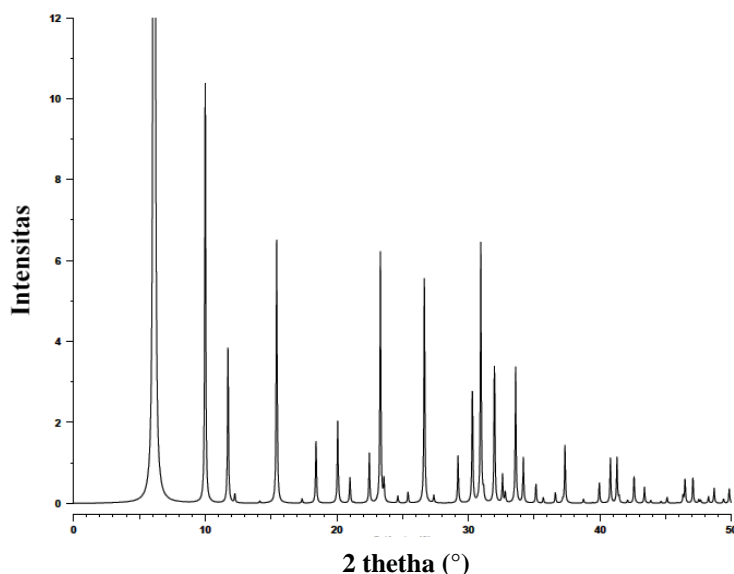
No.	Gugus Fungsi	Frekuensi cm^{-1}	Keterangan
1	OTO	1250-950	Ulur Asimetrik
2	OTO	790-650	Ulur Simetrik
3	D6R <i>rings</i>	650-500	Vibrasi eksternal
4	T-O dari TO_4 tetrahedral	500-420	Tekuk

2.4.2 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X adalah suatu instrument yang menggunakan sinar-X sebagai sumber sinar. Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal, fasa kristal dan tingkat kristalinitas. Suatu kristal terbentuk oleh atom-atom yang tertata secara teratur dan berulang membentuk bidang. Sinar-X yang mengenai bidang tersebut akan dihamburkan. Difraksi sinar-X yang disebabkan oleh suatu bidang kristal tertentu ditandai dengan sudut difraksi yang khas. Setiap material kristalin mempunyai struktur kristal tertentu sehingga mempunyai pola difraksi yang berbeda, oleh karena itu struktur suatu material kristalin dapat diperkirakan berdasarkan pola difraksinya. Material kristalin yang dapat dikarakterisasi dengan XRD ini bisa berupa serbuk, padatan, film atau pita.

Berdasarkan *collection of simulation XRD Powder Patterns for Zeolite* (Treacy dkk., 1996) pola difraksi sinar X dari zeolit FAU dapat dilihat pada Gambar 2.15. Beberapa puncak spesifik dengan intensitas kuat terlihat pada sudut 2θ yaitu 6.34° , 15.76° , 23.77° , puncak tersebut merupakan spesifik *faujasite* (FAU). Perbedaan difratogram antara FAU tipe X dan Y menurut *International Zeolite Association* (IZA) terletak pada sudut 2θ awal, dimana zeolit X memiliki sudut 2θ awal adalah $6,13$ sedangkan zeolit Y sekitar $6,34$. Hal ini dikarenakan

perbedaan rasio yang mempengaruhi bidang kristal, sehingga akan dihasilkan sudut pantul yang berbeda pula.



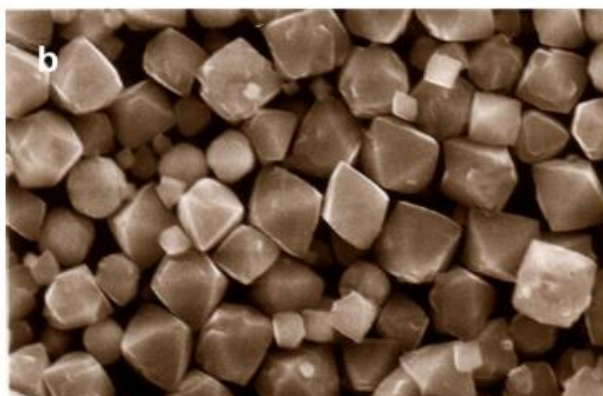
Gambar 2.14. Pola difraksi Sinar-X dari Zeolit X

2.4.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

Mikroskop elektron adalah instrumen yang menggunakan sinar dari elektron berenergi tinggi untuk mengamati objek dengan skala yang sangat kecil. Pengamatan ini akan menghasilkan informasi tentang topologi, morfologi, informasi kristalografi dan komposisi. Cara kerja SEM adalah pertama sumber elektron difokuskan dalam vakum menuju *probe* yang sangat runcing didekat permukaan cuplikan. Sinar elektron melewati kumparan dan lensa objektif yang membelokkan secara vertikal dan horizontal sehingga sinar akan melakukan *scanning* permukaan cuplikan. Setelah elektron melakukan penetrasi pada permukaan, jumlah interaksi yang terjadi akan menghasilkan emisi dari elektron atau foton dari permukaan. Fraksi yang mungkin dari emisi elektron dapat dikumpulkan dengan detektor pada posisi yang tepat. Gambar dihasilkan pada *cathode ray tube* (CRT), setiap titik tembakan elektron pada sampel dipetakan secara langsung setiap titik di layar. SEM bekerja pada voltase antara 2 hingga 50 kV dan diameter sinar yang menembak objek adalah 5 nm-2 μ m. Syarat cuplikan

untuk SEM adalah harus bersifat konduktif, sehingga material nonkonduktif harus *dicoating* dengan karbon, sebagai akibatnya material dengan nomor atom kecil dari karbon tidak terdeteksi dengan SEM (Chester dan Derouane, 2009).

Gambar 2.15 merupakan mikrograf hasil sintesis zeolit NaX dari kaolin. Mikrograf tersebut menunjukkan morfologi kristal oktahedral, berbentuk kristal yang seragam, teratur, dan saling melekat dengan sudut yang lebih tajam. Ukuran partikel sekitar 1 μm .



Gambar 2.15. Mikrograf Zeolit NaX dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,8 (Purnomo dkk., 2012)

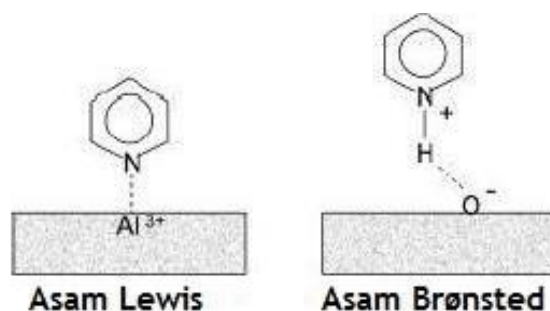
2.4.4 Keasaman Permukaan

Penentuan keasaman permukaan merupakan uji penting untuk menentukan sifat dan jumlah sisi asam dari padatan katalis. Sifat keasaman padatan katalis berkaitan dengan aktivitas katalitiknya. Metode untuk menentukan keasaman permukaan padatan katalis diantaranya adalah teknik spektroskopi FT-IR menggunakan *probe* molekul basa, seperti amonia, butilamina, sikloheksilamin, dan piridin serta *probe* molekul hidrogen untuk permukaan material padatan mikropori yang memiliki ruang dan pori relatif terbatas (Hense dkk., 2012).

Prinsip kerja penentuan keasaman permukaan padatan katalis dengan metode spektroskopi FT-IR menggunakan molekul basa sebagai *probe*, sampel yang telah ditekan dengan berat tertentu sampai terbentuk pelet, dipanaskan pada suhu tertentu dalam aliran nitrogen untuk menghilangkan zat-zat pengotor, kemudian dijenuhkan dengan *probe* molekul selama waktu tertentu sesuai dengan

karakteristik material padatan. Langkah selanjutnya adalah desorpsi pada suhu rendah untuk menghilangkan *probe* molekul yang teradsorpsi secara fisik. Hasil dari proses ini kemudian direkam dengan spektrometer FT-IR pada daerah bilangan gelombang 1700-1300 cm^{-1} (Emeis, 1993).

Zeolit sebagai katalis memiliki dua situs asam yaitu asam Brønsted dan Lewis. Situs asam Brønsted adalah gugus yang mampu mendonorkan proton dari permukaan ke molekul adsorbat, sedangkan situs asam Lewis adalah gugus yang mampu menerima pasangan elektron bebas dari molekul adsorbat. Saat direaksikan dengan piridin, sisi asam Brønsted akan membentuk ion piridinium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) dan sisi asam Lewis akan membentuk ikatan piridin terkoordinasi (Gambar 2.16).

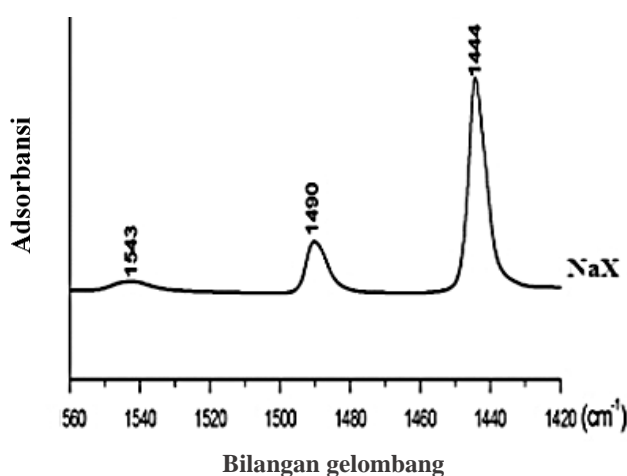


Gambar 2.16. Interaksi Piridin dengan permukaan katalis (Layman dkk., 2003).

Intensitas puncak spektra IR. Hasil spektra IR diidentifikasi pada bilangan gelombang 4000-2500 cm^{-1} untuk vibrasi ulur gugus O-H piridin dan serapan pada bilangan gelombang 1700-1400 cm^{-1} untuk vibrasi ulur pridin itu sendiri. Interaksi antara molekul *probe* dengan sisi asam Brønsted pada permukaan akan memunculkan pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1540-1545 cm^{-1} , sedangkan interaksi antara molekul *probe* dengan sisi asam Lewis akan memunculkan pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 1440-1452 cm^{-1} (Platon dan Thomson, 2003).

Spektra piridin FT-IR zeolit HX ditunjukkan pada Gambar 2.17. Sampel yang akan dilakukan adsorpsi piridin terlebih dahulu diletakkan pada krusibel alumina sekitar 20mg dan diletakkan di dalam *tubular furnace* menggunakan aliran N_2 dengan kecepatan 100mL/min selama jam pada suhu 300°C untuk menghilangkan molekul yang terikat secara fisika pada sampel. Suhu diturunkan

sampai 150°C dan aliran gas N₂ dilepas, kemudian di lewatkan pada tabung yang mengandung cairan piridin selama 1,5 jam. Aliran gas N₂ kembali dialirkan pada sampel selama 1 jam pada suhu 150°C untuk menghilangkan molekul yang terikat secara fisika pada piridin dipermukaan sampel. Sampel dipreparasi dengan KBr dan dibentuk pellet untuk dilakukan karakterisasi menggunakan FT-IR. Spektra hasil piridin FT-IR mengindikasikan adanya sisi aktif asam lewis pada bilangan gelombang 1444 cm⁻¹ dan sisi asam bronsted pada panjang gelombang 1543 cm⁻¹. Secara keseluruhan jumlah sisi asam adalah 0,11 mmol/g.

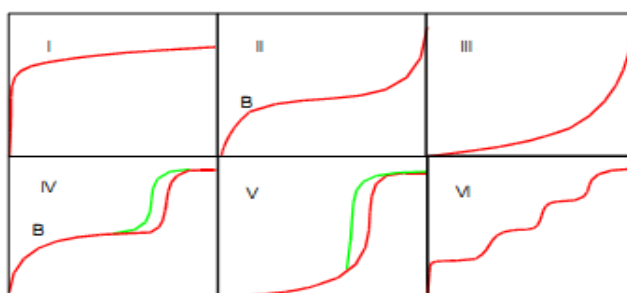


Gambar 2.17. Spektra adsorpsi piridin FT-IR pada zeolit X terkalsinasi (Benedia dkk., 2012)

2.4.5 N₂ Adsorpsi Desorpsi

Adsorpsi gas nitrogen bertujuan untuk menentukan luas permukaan spesifik dan ukuran pori padatan katalis yang didasarkan pada teori BET (Brunauer, Emmet, Teller). Persamaan tersebut didasarkan pada asumsi-asumsi yaitu terjadi adsorpsi banyak lapis bahkan pada tekanan rendah, tidak terjadi interaksi antar molekul yang teradsorpsi, nilai kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi, padatan memiliki permukaan homogen yaitu memiliki keadaan energi yang sama. Luas permukaan diukur dengan menghitung jumlah molekul dari yang menempel pada *monolayer*. Dari hasil adsorpsi nitrogen ini dihasilkan kurva adsorpsi isotherm. Kurva ini memiliki berbagai tipe, yaitu tipe I-VI

seperti terlihat pada Gambar 2.18, sedangkan keterangan masing-masing tipe dijelaskan pada Tabel 2.8.



Gambar 2.18. Tipe grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen (Hamid, 2015)

Tabel 2.8. Keterangan masing-masing tipe pada Gambar 2.18

Tipe I	Tipe yang khas untuk padatan mikropori dan adsorpsi isoterm kimia. Tipe ini mengikuti adsorpsi isotermal Langmuir
Tipe II	Tipe ini biasanya terlihat pada adsorpsi padatan nonpori. Adsorpsinya multilayer
Tipe III	Grafik ini khas untuk uap, misalnya air pada padatan hidrofobik karbon aktif. Gaya kohesi yang kuat terjadi antara molekul teradsorpsi
Tipe IV	Tipe ini mirip dengan tipe II pada tekanan rendah. Tetapi memperlihatkan loop histerisis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dalam mesopori pada tekanan tinggi. Tipe ini khas untuk material mesopori
Tipe V	Grafik ini juga khas untuk uap seperti pada tipe III (mirip dengan tipe III pada tekanan rendah), tetapi terlihat adanya loop histerisis yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori pada tekanan tinggi
Tipe VI	Grafik isotermal seperti nak tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi karbon tertentu

Profil isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada suhu 77K dari zeolit X hasil sintesis (NaX) dan zeolit X termodifikasi sodium dodebensulfonat (SDBS) ditunjukkan pada Gambar 2.19. Zeolit tersebut merupakan material mikropori yang ditunjukkan dengan isoterm tipe I dengan adanya H4 loop histerisis menurut klasifikasi IUPAC, sedangkan zeolit NaX SDBS menunjukkan adanya loop histerisis yng lebih besar pada P/Po mulai dari 0,4 sehingga menghasilkan isoterm tipe I+IV dengan adanya H3 loop histerisis (pori hirarki) (Gómez dkk., 2016). Data luas permukaan dan volume pori dari karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen ditunjukkan pada Tabel 2.9.

Tabel 2.9. Sifat Fisika dari zeolit NaX berdasarkan karakterisasi N₂ Adsorpsi desorpsi

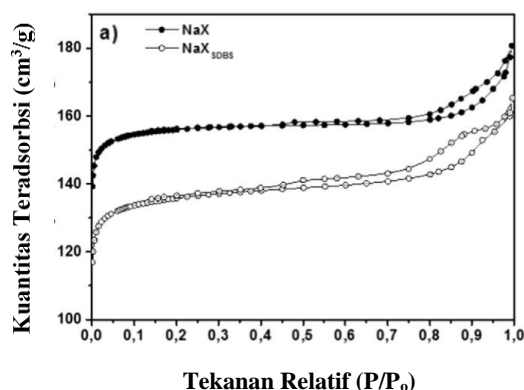
	NaX	NaX SDBS
Si/Al ^a	1,5	1,5
S _{BET} ^b (m ² /g)	641	551
S _{mikro} ^c (m ² /g)	613	499
S _{meso} ^d (m ² /g)	28 (4,4%)	52 (9,4%)
V _{pore} (m ² /g)	0,266	0,247

^a Komposisi dihitung menggunakan XRF

^b Luas permukaan spesifik dihitung menggunakan metode BET dari N₂ adsorpsi-desorpsi

^c Luas permukaan mikropori dihitung menggunakan metode t-plot *applying* dari N₂ adsorpsi-desorpsi

^d Luas permukaan mesopori dihitung menggunakan metode t-plot *applying* dari N₂ adsorpsi-desorpsi



Gambar 2.19. Grafik N₂ adsorpsi-desorpsi zeolit NaX dan NaX SDBS (Gómez dkk., 2016).

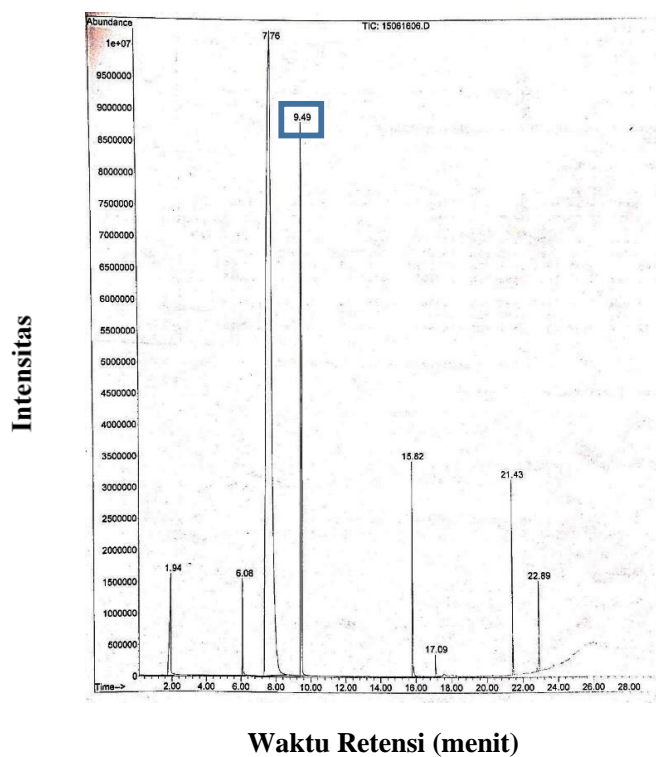
2.5 *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*

Kromatografi gas digunakan untuk mengetahui analisa kandungan ester hasil reaksi menggunakan katalis HX. Kromatografi mencakup berbagai proses yang berdasarkan pada perbedaan distribusi dari penyusun cuplikan antara dua fase (Sudjadi, 1988). Pada dasarnya semua cara kromatografi menggunakan dua fase yaitu fase tetap (*stationary phase*) dan yang lain fase gerak (*mobile phase*), pemisahan-pemisahan tergantung pada gerakan relatif dari dua fase ini (Sastrohamidjojo dan Hardjono, 1991).

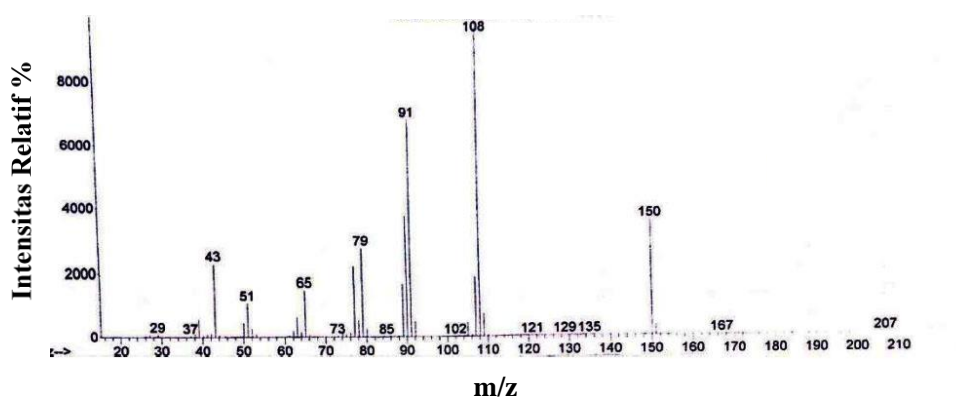
Prinsip kerja kromatografi gas yaitu, sampel yang telah diuapkan dimasukkan ke dalam kolom. Campuran dalam bentuk uap akan terpisah dan kemudian dibawa melalui kolom dengan aliran gas inert seperti nitrogen atau helium (gas pembawa berupa campuran gas). Kolom berisi suatu padatan halus, akan memisahkan bahan (*substance*), yang berupa cairan dan mempunyai volatilitas yang rendah. Cairan/zat cair ini bertindak sebagai fase diam, yang di dalam kolom akan diperkolasikan pada padatan pendukung. Komponen-komponen tersebut terdistribusi dalam kesetimbangan antara fase diam dan fase gerak. Fase gerak dapat juga karena distribusi fase yang selektif dari komponen-komponen campuran diantara fase gerak dan fase diam. Komponen-komponen ini bisa bergerak melalui kolom pada kecepatan-kecepatan yang berbeda dan kemudian terpisah. Proses fisik yang termasuk dalam pemisahan komponen campuran dalam kromatografi gas adalah memisahkan komponen-komponen diantara fase gas dan fase cair (Robert dkk., 1974). Komponen yang telah terpisah kemudian di deteksi melalui detector MS untuk diketahui struktur pada masing-masing puncak retensi.

Salah satu contoh kromatogram reaksi esterifikasi dengan katalis heterogen menghasilkan produk yang dianalisis dengan kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 2.20, pada waktu retensi 9,491 (puncak (4) pada Gambar 2.20) menunjukkan benzil asetat yang merupakan hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol menggunakan katalis H-ZSM5. Adanya puncak asam asetat ditunjukkan pada waktu retensi 1,941, sedangkan benzil alkohol ditunjukkan pada puncak (3) dengan waktu retensi 7,767. Dibenzil eter juga terbentuk pada reaksi esterifikasi asam asetat pada katalis H-ZSM5 yang

ditunjukkan oleh puncak 5 dengan waktu retensi 15,822. Elusidasi struktur benzil asetat pada detektor MS ditunjukkan pada Gambar 2.21.



Gambar 2.20. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (Kusumaningtyas, 2017).



Gambar 2.21. Spektra massa benzil asetat dari waktu retensi 9,491 (Kusumaningtyas, 2017).

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis material zeolit X dari bahan alam kaolin Bangka Belitung dan uji aktivitasnya sebagai katalis asam dalam reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol. Sebelum dilakukan uji aktivitas, NaX hasil sintesis terlebih dahulu dilakukan tukar ion menjadi HX.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis zeolit X antara lain peralatan gelas beaker, neraca analitik, pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*), botol plastik *high density polyethylene* (HDPE), oven, kertas indikator pH universal, refluks untuk esterifikasi, *tubular furnace*, *crucible boat*, termometer, kertas saring. Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kaolin Bangka Belitung (54,93% SiO₂ dan 32% Al₂O₃, wt% menggunakan XRF), natrium aluminat (NaAlO₂) (53%, wt%), LUDOX (30% SiO₂ dan 70% H₂O, wt%), natrium hidroksida (NaOH ≥ 99%, Merck), dan aquademineralisasi, amonium asetat (CH₃COONH₄, Merck, >98%), benzil alkohol (C₆H₅OH, Merck, 99,5%), asam asetat glasial (CH₃COOH 100%), piridin (C₅H₅N, Merck, 99,9%), kalium hidroksida (KOH, pelet, 85%), asam oksalat (H₂C₂O₄, Merck, 99,5%), etanol (C₂H₆O, Merck, 99,9%), n-heksana (C₆H₁₄, Merck, 99%, dan indikator PP (C₂₀H₁₄O₄, Merck).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Sintesis Zeolit NaX

Zeolit NaX disintesis dari kaolin Bangka Belitung dan bahan murni dengan komposisi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adalah 4. Sintesis zeolit NaX pada penelitian ini sesuai dengan prosedur yang dilakukan Cahyo (2015) yaitu melalui beberapa tahap antara lain pembuatan gel, nukleasi dan proses kristalisasi. Proses pembuatan gel terdiri dari 3 tahap awal yaitu pembuatan *seed gel*, *feedstock gel* dan *overall gel*. Berikut tahapan dalam sintesis zeolit X dalam penelitian ini :

a. Seed Gel

Komposisi perbandingan mol bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah $10,67\text{Na}_2\text{O} : x\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 180\text{H}_2\text{O}$ IZA (*International Zeolit Association*), dengan variasi komposisi mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adalah 4. Untuk efisiensi penggunaan bahan penelitian, maka komposisi mol disederhanakan menjadi 1/100 dari resep awal menjadi $0,1067\text{Na}_2\text{O} : 0,04\text{SiO}_2 : 0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.8 \text{H}_2\text{O}$.

Sintesis diawali dengan penimbangan bahan-bahan sesuai variasi komposisi mol bahan. Untuk massa masing-masing prekursor secara teoritis adalah 1,92 gram NaAlO_2 , 8,01 gram LUDOX, 26,79 gram H_2O dan 7,48 NaOH. Setelah dilakukan penimbangan masing-masing prekursor, aquademineralisasi ditambahkan dengan natrium hidroksida *pellet* (99% p.a) didalam HDPE 250mL selama 10 menit (hingga larut sempurna) dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Campuran ditambahkan NaAlO_2 , kemudian diaduk hingga homogen dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 menit. Selanjutnya campuran ditambahkan LUDOX dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Kemudian botol plastik HDPE ditutup dan di *aging* pada suhu ruang selama 24 jam.

b. Feedstock Gel

Perbandingan mol antara *feedstock gel* yang akan ditambahkan ke *seed gel* untuk membentuk *overall gel* adalah 18:1. Untuk efisiensi penggunaan bahan penelitian, maka komposisi mol dari setiap variasi disederhanakan menjadi 1/100 dari resep awal. Pada tahap *feedstock gel*, komposisi perbandingan mol bahan

$4,3\text{Na}_2\text{O}:4\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:180\text{H}_2\text{O}$. Massa prekursor secara teoritis adalah 7,48 gram kaolin, 1,49 gram LUDOX, 51,22 H_2O dan 5,55 NaOH.

Pembuatan *feedstock* diawali dengan penambahan aquademineralisasi pada NaOH *pellet* (99% p.a) ke dalam botol HDPE 250 mL kemudian campuran diaduk selama 10 menit (hingga larut sempurna) dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Campuran ditambahkan kaolin Bangka Belitung, kemudian diaduk selama 20 menit dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Selanjutnya campuran ditambahkan LUDOX dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Langkah selanjutnya yaitu penambahan *seed gel* terhadap *feedstock gel*.

c. Overall Gel

Seed gel hasil sintesis ditambahkan ke dalam *feedstock gel* dalam botol plastik HDPE 250 mL secara perlahan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 600 rpm selama 60 menit. Gel yang terbentuk selanjutnya di *aging* pada suhu ruang selama 24 jam. Selanjutnya gel dimasukkan ke dalam oven untuk proses hidrotermal pada suhu 105 °C selama 12 jam. Proses hidrotermal menghasilkan padatan zeolit NaX. Padatan zeolit NaX kemudian disaring menggunakan kertas saring dan corong pisah, serta dilanjutkan dengan proses pencucian menggunakan aquademineralisasi hingga pH netral atau ± 7 . Selanjutnya padatan dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam (Robson dan Lillerud, 2001).

3.2.2 Pertukaran Kation NaX

Zeolit X yang diperoleh dari hasil sintesis merupakan NaX. NaX perlu diubah menjadi HX sebelum digunakan sebagai katalis dengan pertukaran kation terhadap NaX menggunakan larutan amonium asetat. Namun sebelum dilakukan pertukaran kation, Zeolit NaX dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 500°C selama 1 jam untuk menghilangkan air yang terikat secara kimia. Pertukaran kation dilakukan dengan amonium asetat 1 N. Amonium asetat (>98%, Merck) sebanyak 1,927 gram dilarutkan ke dalam akuades 25 mL, kemudian ditambahkan 1 gram NaX ke dalam amonium asetat. Campuran yang terbentuk direfluks sambil diaduk

pada suhu 60°C selama 3 jam. Padatan dalam larutan kemudian disaring, dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit, sehingga diperoleh HX (Hartati dkk.,2014).

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 Spektroskopi FTIR

Spektroskopi inframerah digunakan untuk mengkarakterisasi padatan hasil sintesis sehingga dapat diketahui gugus fungsi pada sampel hasil sintesis. Spektrum inframerah dari padatan zeolit X (Rasio SiO₂/Al₂O₃ 4) direkam dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (8400S Shimadzu) dengan metode pelet KBr. Sampel dan KBr dicampur dengan perbandingan 1:99 dan digerus dengan mortar agate lalu dicetak menjadi pelet dengan dimampatkan menggunakan tekanan hidrolik. Pelet yang terbentuk selanjutnya ditempatkan pada *holder* dan direkam pada daerah 4000-400.

3.3.2 Difraksi Sinar-X (XRD)

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur kristal, fasa kristal dan kristalinitasnya. Padatan sebanyak 1 g sampel dihaluskan dan diletakkan pada holder yang telah diratakan. Sumber radiasi yang digunakan adalah CuK α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), tegangan 40 kV dan arus 30 mA pada sudut 2 θ antara 5-50° dengan interval scan 0,02°. Data yang diperoleh berupa nilai 2 θ , d *spacing* dan intensitas puncak difraksi.

3.3.3 Scanning Elektron Microscopy (SEM)

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dari sampel yang telah disintesis. Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu diletakkan pada alas *carbon tape* dan dilakukan proses *coating* dengan Pd/Au selama 15 menit pada tekanan 6×10^{-2} mBar, kemudian dilakukan *scanning* pada sampel untuk mengidentifikasi morfologi sampel.

3.3.4 Adsorpsi Piridin FTIR

Adsorpsi piridin digunakan untuk analisis keasaman permukaan dari sampel HX dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4. Sebanyak 15 mg padatan katalis HX yang telah dibuat pelet ditempatkan pada sampel holder. Selanjutnya, pelet dalam holder dimasukkan ke dalam tabung kaca dan dipanaskan pada suhu 400°C ($1^\circ\text{C}/\text{menit}$) selama 4 jam dengan aliran gas nitrogen. Setelah pemanasan selama 4 jam, suhu akan turun hingga mencapai suhu ruang (30°C). Piridin sebanyak ± 1 tetes disuntikkan ke sampel dengan aliran nitrogen hingga piridin kering. Adsorpsi piridin terhadap permukaan padatan dilakukan pada suhu ruang selama 1 jam pada kondisi vakum. Kemudian desorpsi piridin dilakukan dengan memanaskan sampel pada suhu 150°C ($1^\circ\text{C}/\text{menit}$) selama 3 jam dengan aliran gas nitrogen. Setelah itu padatan pada sampel holder dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah pada bilangan gelombang $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (Qoniah, dkk., 2015).

Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh Emeis (1993) sebagai berikut:

$$\text{Jumlah sisi asam (mmol/g)} = \frac{B \times 1}{k \times w} \times 10^3 \quad (3.2)$$

Dimana :

B : Area asam Brønsted (B) atau Lewis (L) (cm^{-1})

W : Massa sampel (gram)

l : Luas disk sampel (cm^2)

k : Koefisien Keasaman (asam Lewis = $1,42\text{ cm.mmol}^{-1}$, asam Brønsted = $1,88\text{ cm.mmol}^{-1}$)

3.3.5 N_2 Adsorpsi Desorpsi

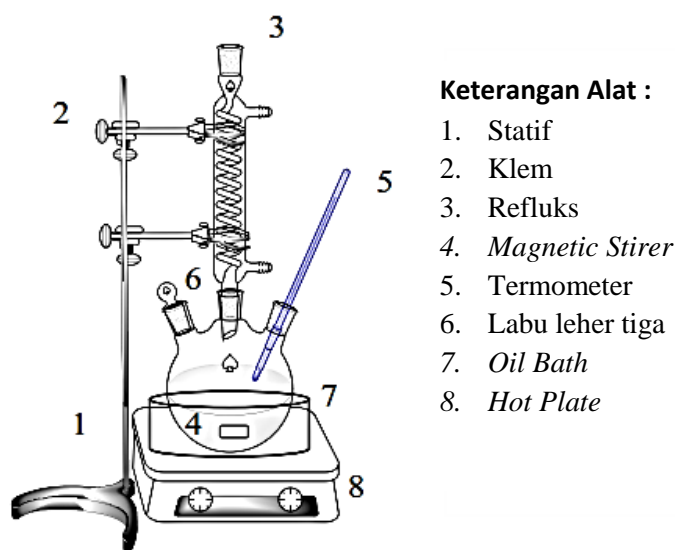
Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen diamati dengan menggunakan instrumen Quantachrom eCorporation (Nova-1200). Hal yang perlu dilakukan sebelum analisis ini adalah sampel sebanyak 0,2 gram di vakum selama 3 jam pada 300°C kemudian dialiri gas Nitrogen pada 77 K. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan persamaan BET (Brunauer-Emmet-Teller), sedangkan

distribusi ukuran pori (*pore size distribution/PSD*) dianalisis menggunakan metode BJH (Barret-Joiner-Halenda) dan SF (Saito- Foley).

3.4 Uji Aktivitas Katalitik

3.4.1 Reaksi Esterifikasi

Uji aktivitas katalis zeolit X pada reaksi esterifikasi dilakukan dalam labu bundar/ labu leher tiga 250 mL. Labu leher tiga diletakkan ke dalam penangas minyak pada suhu konstan yang dilengkapi dengan pengatur suhu (Gambar 3.1).



Gambar 3.1. Rangkaian alat untuk reaksi esterifikasi

Asam asetat ditambahkan ke dalam benzil alkohol dengan komposisi molar 1 : 4, kemudian padatan katalis ditambahkan sebanyak 2,5% berat asam asetat. Campuran dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan refluks kondensor dan dipanaskan pada suhu 110°C selama 4 jam. Pengaduk magnet digunakan untuk mengontrol laju gerakan campuran reaksi. Untuk mengeliminasi efek transfer massa eksternal, kecepatan pengadukan dibuat konstan. Produk metil ester yang diperoleh kemudian dianalisis dengan teknik kromatografi gas (Kirumakki dkk., 2004).

Pemilihan kondisi optimum berdasarkan rasio asam asetat terhadap benzil alkohol, *loading* katalis dan waktu reaksi. Nilai optimum rasio asam asetat terhadap benzil alkohol dengan variasi 1:2, 1:4, dan 1:6 (Kusumaningtyas., 2017), selanjutnya reaksi dilakukan dengan variasi *loading* katalis 2,5%, 5% dan 10% (Doyle dkk., 2016) dengan masing-masing variasi waktu reaksi selama 0, 60, 240, 360, 480, 600 dan 720 menit (Kirumakki dkk., 2006)

3.4.2 Penentuan Konversi Benzil Asetat

Sampel hasil esterifikasi sebanyak 1 g dicampur dengan 5 mL etanol 96% dan 5 mL n-heksana. Kemudian ditambahkan 3 tetes indikator fenolftalein dan dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N. Sebelumnya, KOH telah dibakukan dengan asam oksalat 0,1 N. Titrasi dihentikan ketika warna larutan berubah menjadi merah muda. Titrasi dihentikan ketika warna larutan berubah menjadi merah muda yang dapat bertahan sampai 30 detik. Selanjutnya angka asam dan persentase konversi sampel hasil esterifikasi dapat diketahui dengan memasukkan data ke dalam persamaan (Kusumaningtyas, 2017).

$$\% \text{ Konversi} = \frac{C_{t0} - C_t}{C_{t0}} \times 100\% \quad (3.4)$$

Dimana :

C_{t0} : Konsentrasi awal

C_t : Konsentrasi Akhir

3.5 Analisis Metil Ester dengan GC-MS

GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrofotometry*) digunakan untuk menganalisis produk hasil reaksi esterifikasi serta kondisi tertentu. Kondisi analisis meliputi :

1. Inlets

Jumlah suntikan : 0,1 μ L

Suhu Pemanas : 300°C

Tekanan : 0,64 psi

Aliran : 154 ml/min

2. Kolom

Jenis Kolom : non polar HP-5MS

Panjang kolom : 30 meter

Diameter kolom (id) : 250 μ m

Tekanan : 0,64 psi

Aliran helium : 45 ml/min

3. Oven

Suhu awal : 50 °C

Hold time : 5 menit

Suhu akhir : 325°C

Rate : 10°C/min

4. Detektor

Jenis detektor : MS

Kondisi operasi tersebut dipilih berdasarkan hasil pengamatan secara langsung.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis NaX dengan metode hidrotermal. Zeolit NaX disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina dan LUDOX sebagai sumber silika selain dari kaolin. Karakteristik padatan hasil sintesis ditentukan dengan beberapa teknik antara lain difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) , *scanning electron microscope* (SEM), N₂ Adsorpsi-Desorpsi dan keasaman permukaan setelah dilakukan pertukaran ion menjadi zeolit HX sebelum digunakan sebagai katalis. Selanjutnya NaX yang terbentuk digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol untuk mengetahui aktivitas katalitiknya.

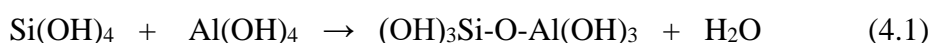
4.1 Sintesis Zeolit NaX

Sintesis zeolit NaX dilakukan dengan metode hidrotermal sesuai dengan metode Mohammed dkk. (2015) dan Cahyo (2016) , tetapi menggunakan sumber silika dan alumina yang berbeda. Pada penelitian tersebut, digunakan pirogenik silika sebagai sumber silika dan aluminium nitrat nonahidrat dan natrium aluminat sebagai sumber alumina. Sedangkan pada penelitian ini digunakan kaolin sebagai sumber silika dan alumina dengan adanya tambahan silika koloidal (LUDOX) sebagai tambahan sumber silika dan natrium aluminat sebagai tambahan sumber alumina. Sumber silika dan alumina tambahan tersebut memiliki kereaktifan yang tinggi, sehingga lebih mudah digunakan untuk sintesis zeolit NaX.

Sintesis zeolit NaX memiliki tiga tahapan yaitu preparasi *seed gel*, *feedstock gel* dan *overall gel*. Pada awal sintesis dilakukan pencampuran NaOH yang telah dilarutkan dalam aquademineralisasi dengan natrium aluminat dan LUDOX, disertai dengan pengadukan. Campuran *seed gel* dibiarkan selama 24 jam pada suhu kamar. Langkah selanjutnya adalah pembuatan *feedstock gel* dengan mencampurkan NaOH yang telah dilarutkan dalam aquademineralisasi

dengan kaolin Bangka Belitung dan LUDOX, disertai pengadukan, *Seed gel* ditetaskan pada *feedstock gel* dengan perbandingan 1 : 18 pengadukan konstan. Pemeraman (*aging*) campuran *seed gel* dan *feedstock gel* yang disebut dengan *overall gel* tersebut, dilakukan pada suhu kamar selama 24 jam. Pada proses pemeraman, terjadi polikondensasi membentuk jembatan silang dan jaringan pori. Melalui polimerisasi kondensasi akan terbentuk dimer, trimer dan seterusnya sehingga membentuk bola-bola polimer menjadi struktur gel. Terbentuknya gel merupakan awal pembentukan inti dan pertumbuhan kristal (Warsito dkk, 2008).

Campuran gel dimasukkan dalam oven pada tempat tertutup dengan suhu 105°C selama 12 jam untuk proses kristalisasi hidrotermal. Proses hidrotermal melibatkan air dan panas, dimana campuran dipanaskan pada temperatur relatif tinggi dalam wadah tertutup. Keadaan tersebut dimaksudkan agar terjadi keseimbangan antara uap air dan larutan. Wadah yang tertutup menjadikan uap tidak akan keluar, sehingga tidak ada bagian dari larutan yang hilang dan komposisi larutan prekursor tetap terjaga. Kondisi ini juga telah dilaporkan oleh Kakali dkk, (2001). Pada proses hidrotermal terjadi reaksi kondensasi yang memungkinkan adanya pembentukan ikatan baru Si,Al-O-Si,Si (T-O-T) (Cundy dan Cox, 2005).



Padatan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan aquademineralisasi sampai pH filtrat netral. Hal ini dilakukan untuk mengurangi sisa-sisa pengotor sehingga di dapatkan padatan berwarna putih. Selanjutnya padatan berwarna putih dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air. Padatan putih yang telah dikeringkan, dikalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam untuk menghilangkan air yang terikat secara kimia pada pori material NaX, sehingga terbentuk struktur pori yang terbuka.

4.2 Pertukaran Ion

Zeolit NaX yang telah terbentuk mengandung kation Na^+ , dilakukan pertukaran ion dengan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Amonium Asetat) agar dapat digunakan sebagai katalis asam. Sebelum dilakukan pertukaran kation, sampel NaX harus dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 500°C dengan aliran udara selama 1 jam untuk menghilangkan air yang terikat secara kimia pada pori, sehingga terbentuk struktur pori yang terbuka dari zeolit NaX.

Tahapan pertukaran kation meliputi pencampuran larutan amonium asetat 1 N dan 1 gram sampel NaX kemudian direfluks pada suhu 60°C selama 3 jam. Padatan dalam larutan kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam sehingga diperoleh sampel NH_4X seperti pada reaksi berikut:



Selanjutnya sampel NH_4X dikalsinasi pada suhu 550°C dengan aliran udara selama 5 jam dengan kenaikan $2^\circ\text{C}/\text{menit}$ untuk mendekomposisi NH_4 menjadi NH_3 , sehingga diperoleh sampel HX seperti pada reaksi 4.3 (Osman dkk., 2013).

4.3 Karakterisasi Katalis

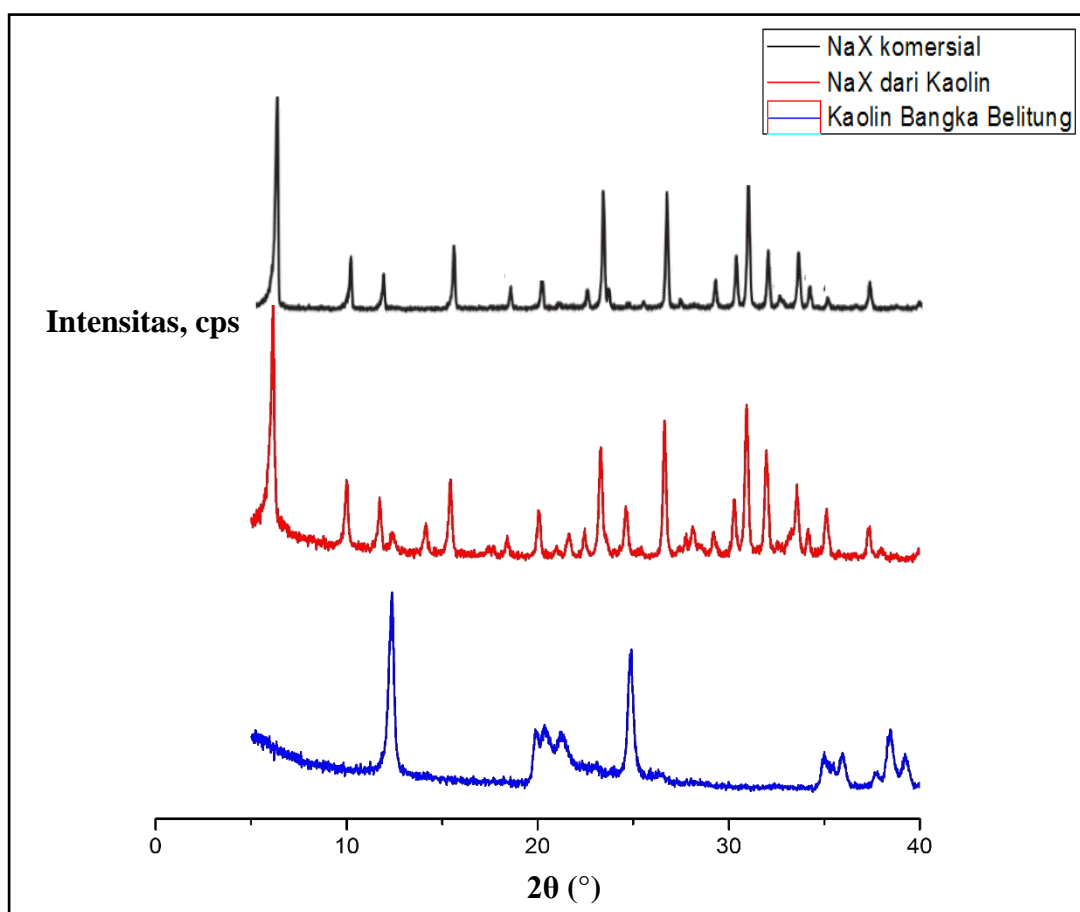
Katalis HX hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) untuk mengetahui struktur katalis. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) digunakan untuk mengetahui morfologi katalis. Adsorpsi-desorpsi nitrogen dilakukan untuk menentukan jenis pori, ukuran pori dan luas permukaan spesifik katalis. Sifat keasaman permukaan diuji dengan adsorpsi piridin yang kemudian dianalisis menggunakan teknik spektroskopi FTIR.

4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik XRD digunakan untuk mengetahui struktur dan fasa kristal dari sampel zeolit NaX. Struktur dan kristalinitas dipelajari dari pola difraktogram

yang dimonitor pada $2\theta = 5-40^\circ$. Pola difraksi sinar-X dari sampel NaX hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.1.

Sampel zeolit NaX dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adalah 4 menunjukkan pola difraksi yang serupa dengan standar dari zeolit X (Purnomo dkk,2012) yaitu munculnya puncak difraksi dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 6,15; 10,02; 23,28; 26,64; 31,95^\circ$. Puncak-puncak ini juga sesuai dengan hasil yang dipublikasikan oleh *International Zeolite Association* (Treacy dan Higgins, 2001) untuk pola NaX dengan tipe struktur FAU. Hal ini menunjukkan bahwa NaX hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur FAU.



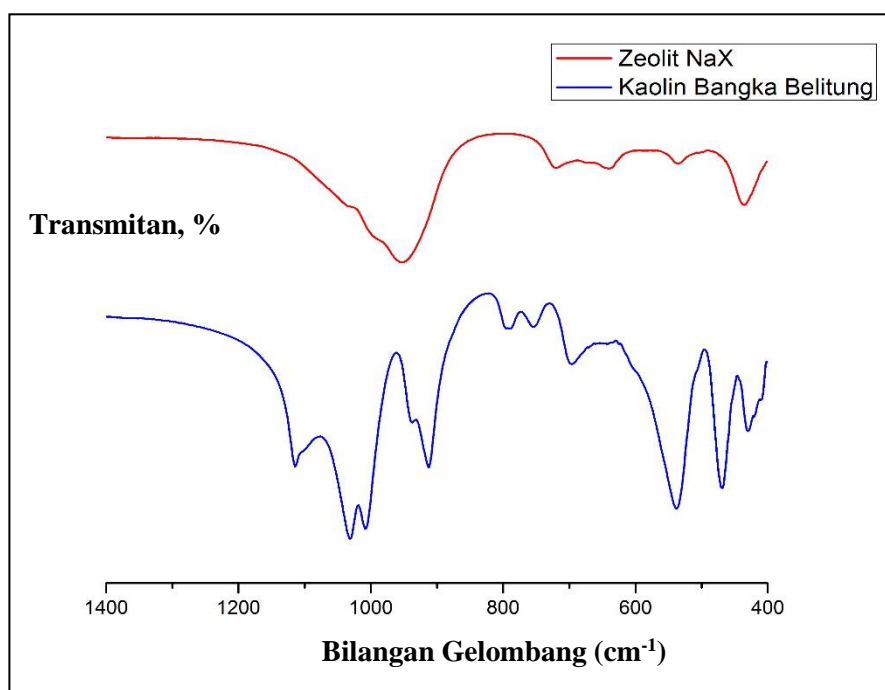
Gambar 4.1 Pola difraksi sinar-X dari sampel kaolin Bangka Belitung, Zeolit NaX hasil sintesis dan Zeolit X standar

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 4.1 menunjukkan sampel NaX memiliki kristalinitas yang tinggi, akan tetapi masih ditemukan beberapa puncak

dari pengotor kaolin. Puncak difraksi dari pengotor kaolin muncul pada $2\theta = 12,41^\circ$ dan $25,38^\circ$ dengan intensitas yang kecil pada puncak difraksi NaX. Hal ini disebabkan transformasi fasa kaolin menjadi struktur NaX yang belum sempurna. Sedangkan untuk puncak difraksi NaX hasil sintesis pada $2\theta = 24,84^\circ$ masih termasuk salah satu puncak zeolit X (*Database of Zeolite Structure*).

4.3.2 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Karakterisasi dengan spektroskopi inframerah bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa. Spektra FTIR zeolit NaX merupakan data pendukung untuk identifikasi struktur, yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Spektra FTIR dari kaolin Bangka Belitung dan Sampel NaX hasil sintesis.

Karakterisasi dengan FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 1400-400 cm^{-1} . Puncak-puncak karakteristik dari kaolin Bangka Belitung sebagai bahan dasar muncul pada bilangan gelombang 1107, 1029, 913, 791, 755, 692, 541, 466

dan 428 cm^{-1} . Puncak sekitar 1107 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur dalam tetrahedral SiO_4 atau AlO_4 , puncak sekitar 1029 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Si pada bidang (*Si-O-Si in plane stretching*). Puncak sekitar 913 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk Al-O-H. Puncak di sekitar 791 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan Si-O-Si (Dang dkk., 2013). Puncak pada 696 dan 754 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetri T-O dimana T adalah Si atau Al, puncak sekitar 541 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Al (Chen dkk., 2014). Puncak sekitar 466 dan 428 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk TO. Puncak-puncak karakteristik kaolin tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Du dan Yang (2012) dimana kaolin yang digunakan adalah kaolin alam tanpa kalsinasi.

Puncak karakteristik zeolit NaX yang memiliki tipe struktur FAU pada bilangan gelombang (Ozdemir dan Piskin, 2013) yaitu $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetrik ikatan eksternal TO_4 , dimana T adalah atom Si atau Al. Sedangkan pada bilangan gelombang $790\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi yang dikaitkan dengan struktur tetrahedral eksternal sensitif (vibrasi ulur simetris eksternal) yang khas untuk bahan yang mengandung silika (Liu dkk., 2003). Vibrasi ulur asimetrik dan simetrik ikatan eksternal TO_4 pada sampel NaX hasil sintesis terjadi pada bilangan gelombang sekitar $977,94\text{ cm}^{-1}$ dan $744,55\text{ cm}^{-1}$.

Menurut Moneim dkk (2015) menjelaskan vibrasi internal TO_4 dari zeolit X terjadi pada bilangan gelombang $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$. Hal ini ditunjukkan pada sampel NaX hasil sintesis yaitu pada bilangan gelombang sekitar 451 cm^{-1} . Vibrasi cincin D6R dan D4R terjadi pada bilangan gelombang $561,30\text{ cm}^{-1}$. Menurut purnomo dkk (2012) bahwa puncak sekitar 561 cm^{-1} merupakan puncak yang membedakan zeolit X dengan zeolit lainnya. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa sampel hasil sintesis memiliki struktur kristal zeolit X. Selain itu, spektra dari sampel NaX hasil sintesis terlihat berbeda dengan spektra dari material kaolin. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin telah bereaksi sehingga terbentuk struktur ikatan baru yaitu terbentuknya NaX. Data FTIR juga didukung dari hasil XRD dari sampel yang menunjukkan pola difraktogram yang hampir sama dengan standar dimana pola difraktogramnya menunjukkan struktur FAU

yang merupakan karakteristik untuk struktur NaX. Puncak-puncak karakteristik dari sampel hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Bilangan gelombang spesifik spectra FTIR sampel NaX hasil analisis

No.	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Keterangan
1	OTO	977,94	Ulur Asimetrik
2	OTO	744,55	Ulur Simetrik
3	D6R <i>rings</i>	561,30	Vibrasi eksternal
4	T-O dari TO_4 tetrahedral	451	Tekuk

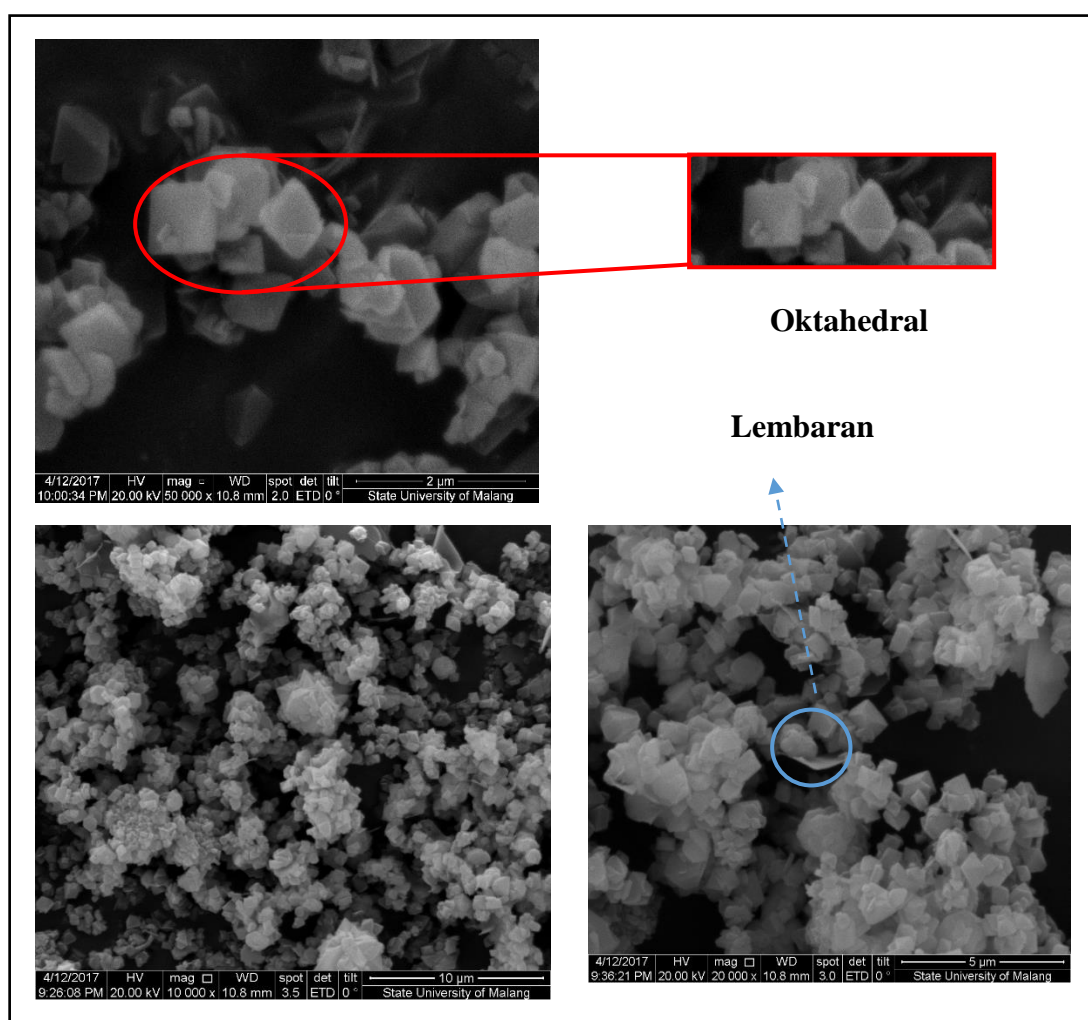
4.3.3 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari sampel padatan. Morfologi dan ukuran partikel dari sampel diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), sedangkan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada sampel digunakan *Energy Dispersive X-ray* (EDX) (Tra dkk., 2002). Morfologi sampel ditunjukkan pada Gambar 4.3. Secara umum, morfologi dari sampel NaX berbentuk oktahedral. Disamping itu juga terlihat partikel yang membentuk agregat (partikel yang bergerombol) dengan saluran pori tertentu. Selain bentuk oktahedral, pada analisis SEM ini juga dihasilkan beberapa bentuk lembaran disekitar partikel NaX. Bentuk lembaran tersebut merupakan morfologi kaolin yang belum larut, difraktogram XRD merupakan data yang mendukung masih adanya sedikit pengotor kaolin dengan intensitas rendah pada sampel NaX hasil sintesis. Morfologi sampel NaX ditunjukkan pada Gambar 4.3.

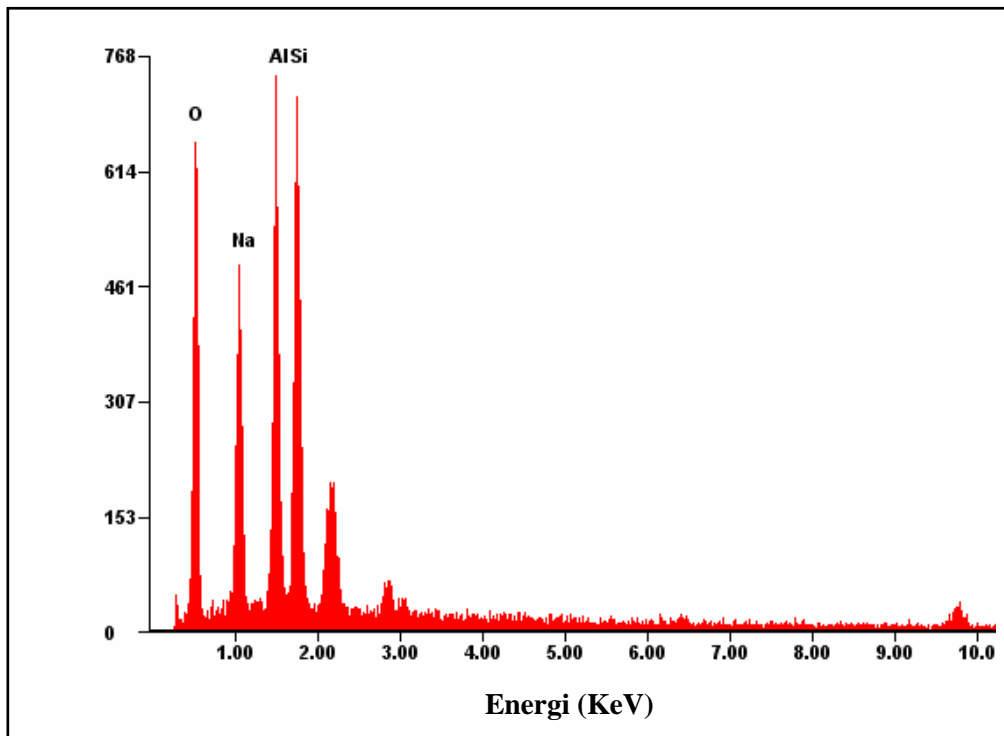
Hasil dari karakterisasi SEM juga didapatkan rata-rata ukuran partikel yang berbentuk oktahedral yaitu sekitar $2\mu\text{m}$. Instrumen SEM yang dilengkapi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam bahan yang diamati menggunakan SEM. EDX mengukur pancaran sinar X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan

komposisi kimia dalam skala mikro dan nano dimana setiap unsur akan mempunyai puncak yang spesifik (Tra dkk., 2002).

Hasil Karakterisasi SEM-EDX dari sampel NaX menunjukkan seperti yang diharapkan yaitu komposisi tertinggi terdiri dari Si, O, Al dan Na. Hasil Spektrum EDX juga menunjukkan bahwa sampel NaX terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursor yaitu Si dan Al. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis. Hasil spektrum EDX sampel NaX ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.3. Morfologi dari sampel NaX



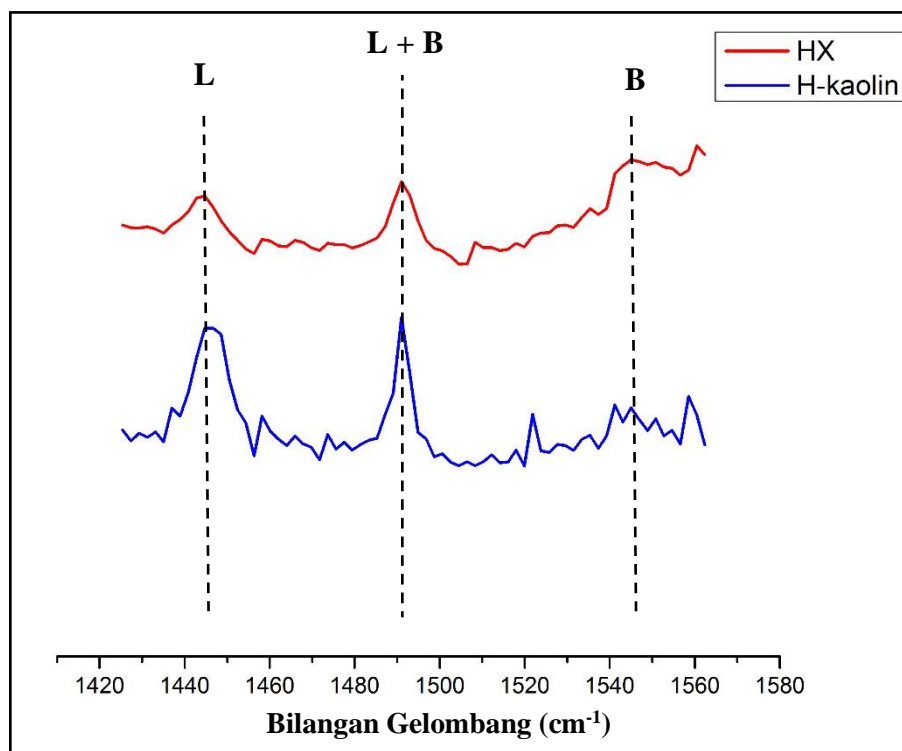
Gambar 4.4. Spektra EDX sampel zeolit NaX

4.3.4 Uji Keasaman

Uji keasaman permukaan katalis dilakukan dengan spektroskopi FTIR menggunakan piridin sebagai molekul *probe*. Sebelum dilakukan adsorpsi piridin pada padatan katalis, dilakukan penimbangan katalis sekitar 10mg dibuat pellet yang tipis dan transparan. Pelet yang telah ditimbang diletakkan dalam tempat sampel dan dimasukkan pada *turbular furnace* yang telah disalurkan dengan aliran piridin dan gas nitrogen. Tabung berisi pelet lalu dipanaskan dalam *turbular furnace* pada suhu 300°C. selama 3 jam. Adsorpsi piridin terjadi saat setelah didinding pada suhu 30°C, sedangkan desorpsi piridin terjadi pada suhu 300°C.

Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan menggunakan teknik spektroskopi FTIR pada daerah 1700-1400 cm^{-1} . Pada interaksinya dengan sisi asam Brønsted, molekul piridin terprotonasi membentuk ion piridium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) dan teradsorpsi di bilangan gelombang spesifik yaitu sekitar 1540-1545 cm^{-1} . Ion piridinium terbentuk dari ikatan piridin dengan proton dari gugus hidroksil sampel. Sedangkan interaksi piridin dengan sisi asam Lewis terjadi karena

pembentukan kompleks ikatan terkoordinasi antara pasangan electron bebas dari molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan padatan. Interaksi ini memunculkan pita serapan di daerah bilangan gelombang 1440-1452 cm^{-1} . Munculnya pita adsorpsi pada 1490 cm^{-1} disebabkan oleh adanya sisi asam Lewis dan Brønsted yang terkoordinasi pada piridin (Platon dan Thomson , 2003).



Gambar 4.5. Spektra FTIR dari daerah adsorpsi piridin sampel kaolin Bangka Belitung dan sampel HX

Pada Gambar 4.5 spektra FTIR sampel HX kaolin Bangka Belitung menunjukkan vibrasi piridin sekitar 1440-1452 cm^{-1} yang menunjukkan sisi asam lewis. Pita adsorpsi pada bilangan gelombang disekitar 1545 cm^{-1} juga muncul pada sampel yang menunjukkan sisi asam Brønsted. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted. Besarnya area pada puncak bilangan gelombang 1490 cm^{-1} menunjukkan jumlah total sisi asam (Lewis dan Brønsted). Jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted pada sampel HX dan kaolin Bangka Belitung sebagai prekursor awal ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Jumlah sisi asam Brónsted dan Lewis

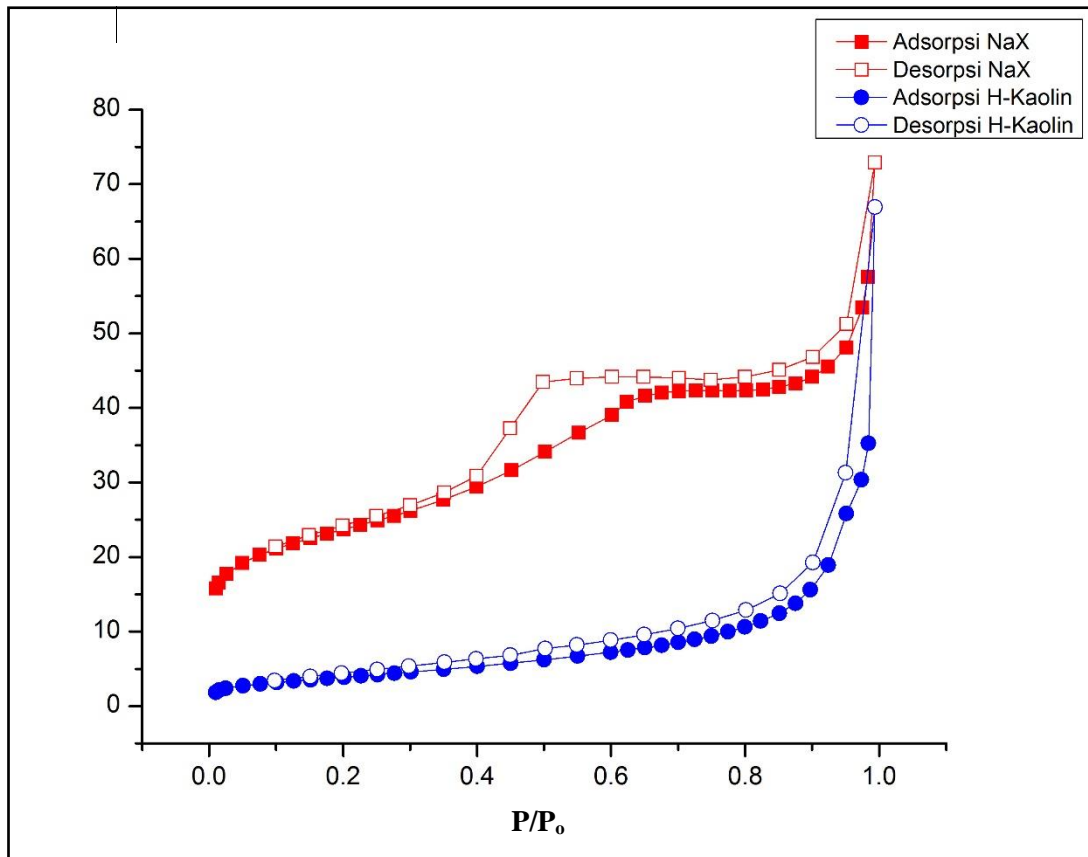
Sampel	Keasaman (mmol/g)	
	Brónsted (B)	Lewis (L)
HX	0,1817	0,05314
H-Kaolin	0,0531	0,0657

4.3.5 N₂ Adsorpsi-Desorpsi

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen digunakan untuk menentukan luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (S_{BET}), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan metode BJH dan SF. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari kaolin dan sampel HX ditunjukkan pada Gambar 4.6. Gambar 4.6 menunjukkan bahwa kaolin hampir tidak ada adsorpsi molekul nitrogen pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,01-0,3. Hal ini menunjukkan bahwa kaolin memiliki isoterm tipe II yang merupakan karakteristik untuk material nonpori (Du dan Yang, 2012). Pada tekanan relatif $P/P_0 \sim 0$, volume molekul nitrogen yang teradsorpsi sangat sedikit. Dengan memberikan tekanan yang sangat rendah ($P/P_0 < 0,1$), gas mulai mengisi *monolayer* (daerah monolayer). Kenaikan tekanan sampai P/P_0 hampir 1 ternyata tidak banyak membuat gas teradsorpsi pada kaolin yang ditunjukkan dari kenaikan volume gas yang masih rendah. Pada daerah ini belum terjadi adsorpsi *multilayer*. Kemudian pada P/P_0 sekitar 1, kurva naik secara tajam, yang mengindikasikan terjadinya adsorpsi *multilayer*. Tetapi, jumlah gas yang teradsorpsi tetap tidak begitu banyak. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin merupakan material nonpori (tidak memiliki pori atau sangat sedikit) dengan luas permukaan yang sangat rendah, dimana luas permukaan kaolin diperoleh sebesar 14,51 m²/g (Tabel 4.4).

Sampel HX memiliki isoterm tipe IV yang merupakan karakteristik untuk material mesopori (Du dan Yang, 2012). Pori berukuran meso dapat dihasilkan dari pembentukan struktur kerangka oleh penataan ulang dan kondensasi tetrahedral silika (Du dan Yang, 2012). Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari

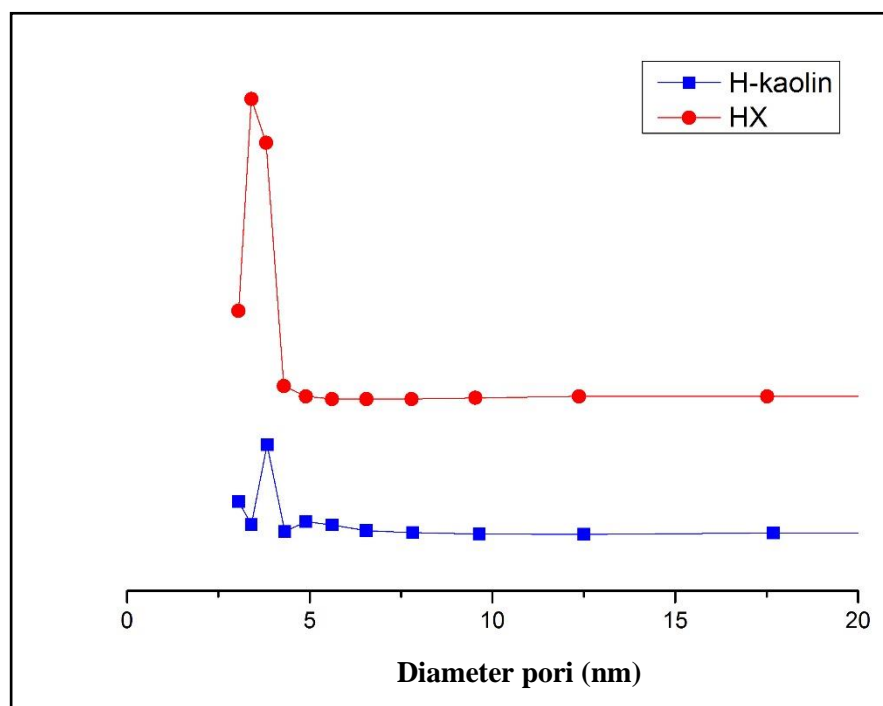
sampel HX menunjukkan adsorpsi molekul nitrogen dalam jumlah yang rendah pada tekanan relatif P/P_0 nol hingga tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,4. Pada P/P_0 sampai 0,4 permukaan padatan akan tertutupi oleh molekul nitrogen sehingga membentuk lapisan tunggal *monolayer* (Xue dkk, 2002).



Gambar 4.6. Grafik isoterm N_2 adsorpsi-desorpsi dari sampel HX dan kaolin

Pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,4-0,7 terdapat penambahan volume molekul nitrogen yang teradsorpsi cukup banyak ($P/P_0 > 0.4$) yang menunjukkan terjadinya pengisian mesopori. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histeresis (Adamson, 1990). Selanjutnya *Loop* histeresis teramati saat desorpsi pada tekanan relatif P/P_0 0,4-1 pada sampel HX. Pembuktian terhadap adanya pori meso pada

permukaan padatan dapat dilihat dari data distribusi ukuran pori yang ditunjukkan pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel HX menggunakan metode BJH

Data distribusi ukuran pori dari sampel menggunakan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda). Metode BJH digunakan untuk mengetahui distribusi pori berukuran meso. Pada Gambar diatas menunjukkan bahwa terlihat puncak distribusi pori dari kaolin yang sangat landai. Ini menunjukkan bahwa sampel kaolin mempunyai pori berukuran meso sedikit, hal ini juga dijelaskan oleh data luas permukaan mesopori kaolin yang kecil yaitu 16,182 (m^2/g). Sedangkan sampel HX menunjukkan pori berukuran meso dengan teramatinya grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm. Grafik distribusi ukuran pori menunjukkan distribusi pori dengan intensitas tertinggi yaitu pada diameter pori 3,41 nm. Distribusi pori sempit dan tajam mengindikasikan jenis mesopori intra-kristal, hal ini didukung dengan histerisis yang terjadi pada P/P_0 0,4-0,7 pada grafik isoterm. Luas permukaan, volume dan diameter mesopori dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Distribusi ukuran pori yang berasal dari adsorpsi isoterm dengan penerapan metode SF (Saito Foley) ditunjukkan pada Gambar 4.8. Metode SF merupakan metode yang sesuai untuk pori silindris pada material zeolit mikropori atau silika.

Tabel 4.3. Hasil Analisis Permukaan dan pori dari kaolin dan sampel HX

Nama sampel	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{meso}^d (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{meso}^b (cm^3g^{-1})	V_{mikro}^b (cm^3g^{-1})	$V_{total\ pori}^c$ (cm^3g^{-1})	D_{meso} (nm) ^d	D_{mikro} (nm) ^e
Kaolin	14,51	16,182	-	0,130	0,006	1,348	3,06; 3,84	0,35 ; 0,90
HX	80,24	57,169	23,071	0,096	0,027	2,256	3,41	1,47

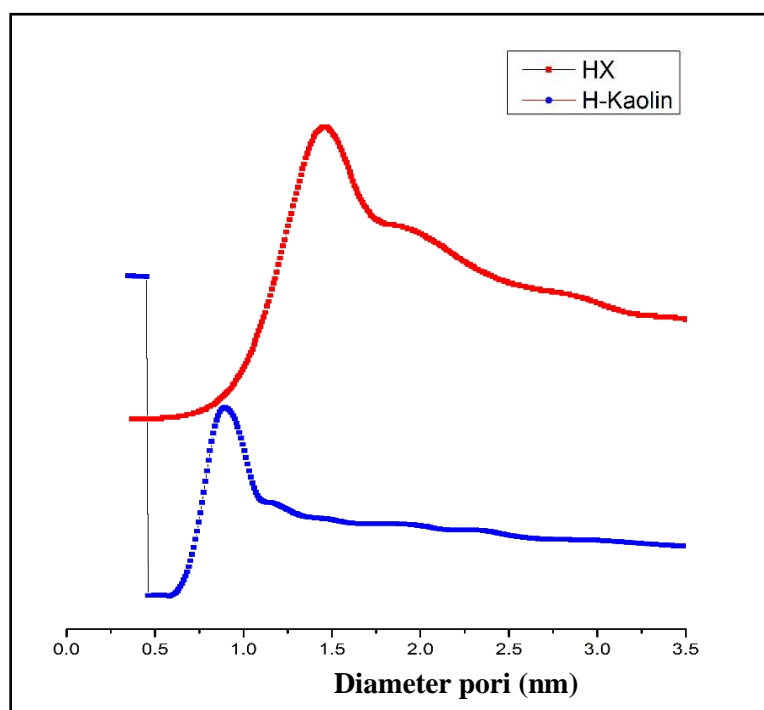
^a perhitungan S_{BET} berdasarkan luas permukaan BET

^b perhitungan V_{meso} dan V_{mikro} berdasarkan metode t-plot

^c Volume adsorbat pada P/P_0 0,99

^d perhitungan S_{meso} , diameter mesopori berdasarkan metode BJH

^e perhitungan diameter mikropori berdasarkan metode SF



Gambar 4.8. Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel HX menggunakan Metode SF

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa puncak distribusi pori pada sampel kaolin pada 0,36 dan 0,90 nm (ukuran pori yang sangat kecil). Sementara itu, Gambar 4.8 tersebut juga menunjukkan distribusi ukuran pori yang menyebar dalam rentang mikropori dengan intensitas tertinggi yaitu pada diameter pori 1,47 nm, ini menunjukkan bahwa dari model SF diperoleh distribusi pori berukuran mikro sekitar 1,47 nm. Metode SF tidak memperhitungkan efek mesoporositas pada distribusi pori yang berukuran mikro (Rege dkk., 2000; Dombrowski dkk., 2001; Ustinov, 2002). Distribusi ukuran pori dari metode BJH dan SF dapat disimpulkan bahwa HX dan kaolin memiliki kombinasi pori dengan ukuran mikro dan meso, meskipun dengan jumlah yang berbeda.

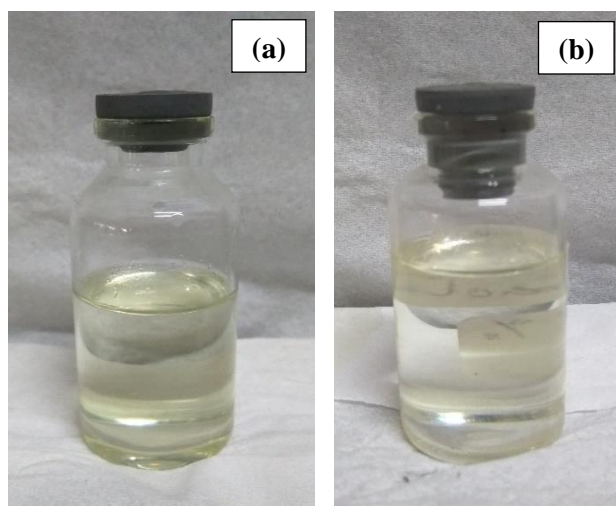
4.4 Aktivitas Katalitik dalam Reaksi Esterifikasi Asam Asetat

Aktivitas suatu katalis dapat diketahui melalui uji pada suatu reaksi tertentu. Pada penelitian ini, katalis diuji aktivitasnya melalui reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang melibatkan asam karboksilat dan alkohol. Asam asetat dipilih sebagai sumber asam karboksilat karena asam asetat memiliki beberapa keunggulan yaitu, menghasilkan produk samping berupa air yang aman terhadap lingkungan dan tidak menyebabkan terbentuknya *coke* pada permukaan katalis sehingga dapat mencegah penurunan aktivitas katalis (Osiglio dkk., 2010).

Material zeolit HX sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol sebelumnya diaktivasi pada suhu 105°C selama 12 jam sebelum digunakan untuk menghilangkan air yang terikat secara fisik pada dinding pori sehingga membentuk pori yang terbuka. Kemudian diuji aktivitasnya pada suhu reaksi 110°C, hal ini berdasarkan hasil optimasi yang dilakukan oleh Kusumaningtyas (2017) pada katalis Meso ZSM-5. Hasil reaksi berupa cairan kuning bening dan padatan katalis yang kemudian dipisahkan dengan metode penyaringan. Produk yang dihasilkan masing-masing variasi akan di titrasi untuk mengetahui konversi asam asetat (%). Pada penelitian ini, dipelajari pengaruh

rasio molar, dan waktu reaksi terhadap konversi asam asetat (%) yang terbentuk dan *loading* katalis.

Aktivitas HX juga dibandingkan dengan H-kaolin, dimana reaksi keduanya dilakukan selama 4 jam, rasio reaktan 1:4 (AA : BA) dan *loading* katalis 2,5% menghasilkan larutan bewarna kuning bening (Gambar 4.9). Konversi asam asetat menggunakan katalis H-kaolin lebih rendah dibandingkan dengan katalis HX, yaitu mencapai 20,14 %. Hal ini dapat disebabkan karena luas permukaan, sisi asam Brønsted H-kaolin yang lebih rendah. Pengaruh sisi asam katalis dan luas permukaan terhadap konversi asam asetat menggunakan katalis H-kaolin dan HX ditunjukkan pada Gambar 4.10.

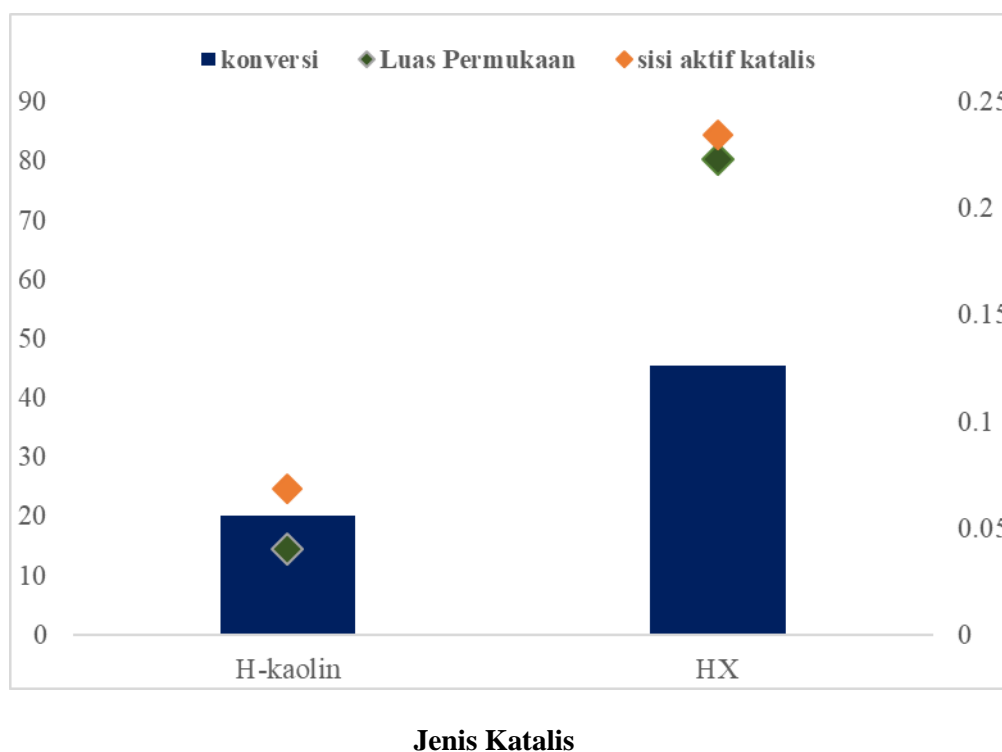


Gambar 4.9. Hasil esterifikasi menggunakan katalis (a) HX dan (b) H-kaolin

Tabel 4.4. Karakteristik katalis zeolit HX dan H-kaolin

Katalis	Luas Permukaan mesopori (m ² /g)	Diameter Pori (cm ³ /g)		Volume Pori (nm)		Jumlah Asam (mmol/g)	
		Mikro	Meso	Mikro	Meso	Brønsted	Lewis
HX	57,169	1,47	3,41	0,027	0,096	0,182	0,053
H-kao	16,182	0,35:0,9	3,84	0,006	0,013	0,003	0,066

Pada Tabel 4.4 H-kaolin memiliki jumlah sisi asam Brønsted yang lebih rendah, tetapi memiliki jumlah sisi asam Lewis yang lebih tinggi, menghasilkan aktivitas yang lebih rendah dibandingkan HX. Hal ini menunjukkan sisi asam yang berperan dalam reaksi esterifikasi adalah sisi asam Brønsted, dibuktikan juga pada mekanisme reaksi esterifikasi oleh Kirumaki dkk (2004) yang dapat dilihat pada Gambar 4.19. Selain sisi asam katalis, diameter mikro yang kecil menyulitkan molekul pereaksi berdifusi ke dalam pori dan hanya mengakses permukaan pori untuk berinteraksi dengan sisi asam pada H-kaolin (Hartati, 2015), sehingga menghasilkan konversi yang lebih rendah. Meskipun volume dan diameter mesopori H-kaolin lebih besar dari HX, akan tetapi luas permukaan mesopori HX lebih tinggi dibanding H-kaolin. Hal ini menunjukkan luas pori berukuran meso pada sampel HX lebih banyak, sehingga aksesibilitas molekul reaktan terhadap pori untuk berinteraksi dengan sisi asam lebih banyak terjadi.

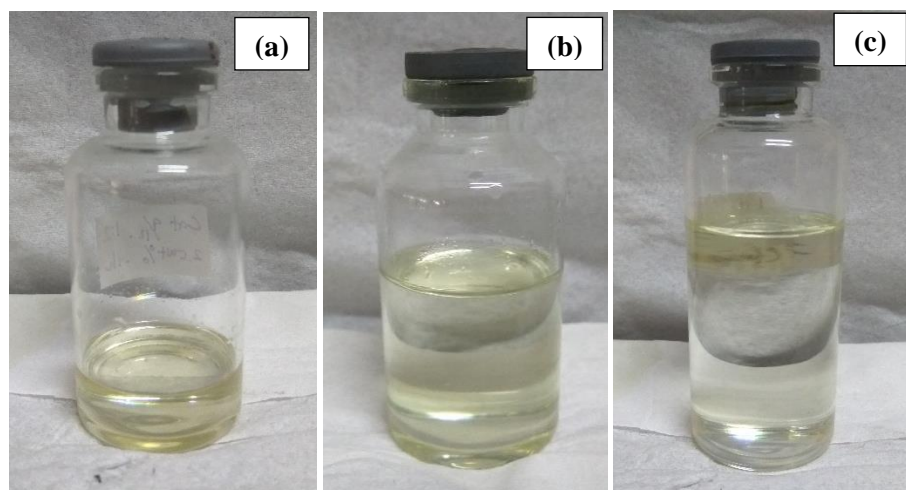


Gambar 4.10. Pengaruh sisi asam serta luas permukaan mesopori terhadap konversi asam asetat menggunakan H-kaolin dan HX

4.4.1 Pengaruh Rasio Molar Reaktan

Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dilakukan dengan memvariasikan rasio molar AA : BA dari 1:2, 1:4 dan 1:6 dengan katalis HX (2,5%) untuk mengetahui pengaruh rasio molar reaktan terhadap aktivitas katalis. Kondisi reaksi dilakukan pada suhu 110°C selama 0-720 menit dengan interval 120 menit. Hasil reaksi esterifikasi dari berbagai rasio molar menghasilkan cairan kuning bening, yang ditunjukkan pada Gambar 4.11.

Pengaruh rasio molar terhadap konversi dapat dikaitkan dengan keberadaan alkohol pada sisi aktif dengan ketersediaan molekul asam selama reaksi. Konversi asam asetat meningkat dari 22,89 menjadi 32,15% dengan meningkatnya rasio molar reaktan 1:2 menjadi 1:4 pada waktu reaksi 1 jam (Tabel 4.5). Ketika rasio molar reaktan ditingkatkan menjadi 1:6 konversi asam yang didapatkan menurun. Begitu pula berlaku untuk waktu reaksi hingga 12 jam. Pengaruh variasi molar reaktan terhadap konversi (%) asam asetat ditunjukkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.11. Hasil esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi molar reaktan

(a) 1:2 (b) 1:4 (c) 1:6 pada waktu reaksi 240 menit

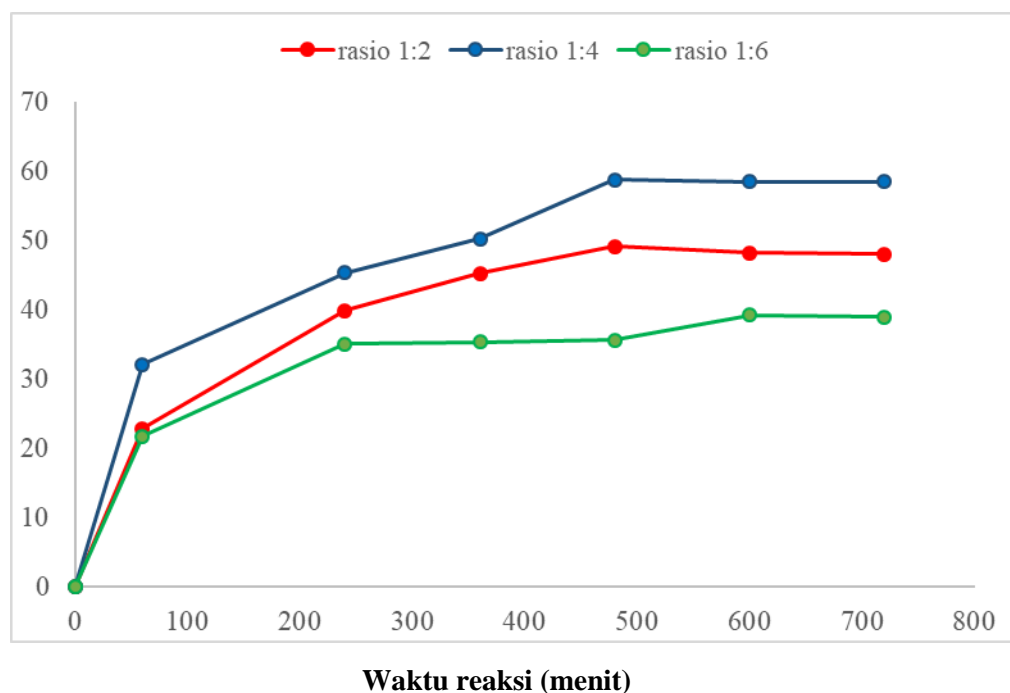
Meskipun peningkatan jumlah alkohol diekspektasikan dapat meningkatkan konversi, juga terdapat kemungkinan asam asetat akan larut dengan penambahan jumlah alkohol, sehingga mencegah adsorpsi asam asetat pada sisi asam Brønsted

(Gokulakrishnan dkk., 2007). Penambahan konsentrasi alkohol juga dapat menghambat reaksi esterifikasi karena dimungkinkan adanya *blocking* sisi asam katalis oleh alkohol tersebut (Kirumakki dkk., 2006).

Hasil yang serupa telah dilaporkan oleh Kusumaningtyas (2017), menunjukkan rasio molar reaktan optimum adalah 1:4 menggunakan katalis H-ZSM5 mesopori. Hal ini dapat disimpulkan bahwa rasio molar reaktan yang paling optimum adalah pada perbandingan 1:4. Oleh karena itu, reaksi esterifikasi selanjutnya digunakan rasio molar (AA:BA) 1:4.

Tabel 4.5 Konversi asam asetat (%) dengan variasi rasio molar reaktan dan waktu

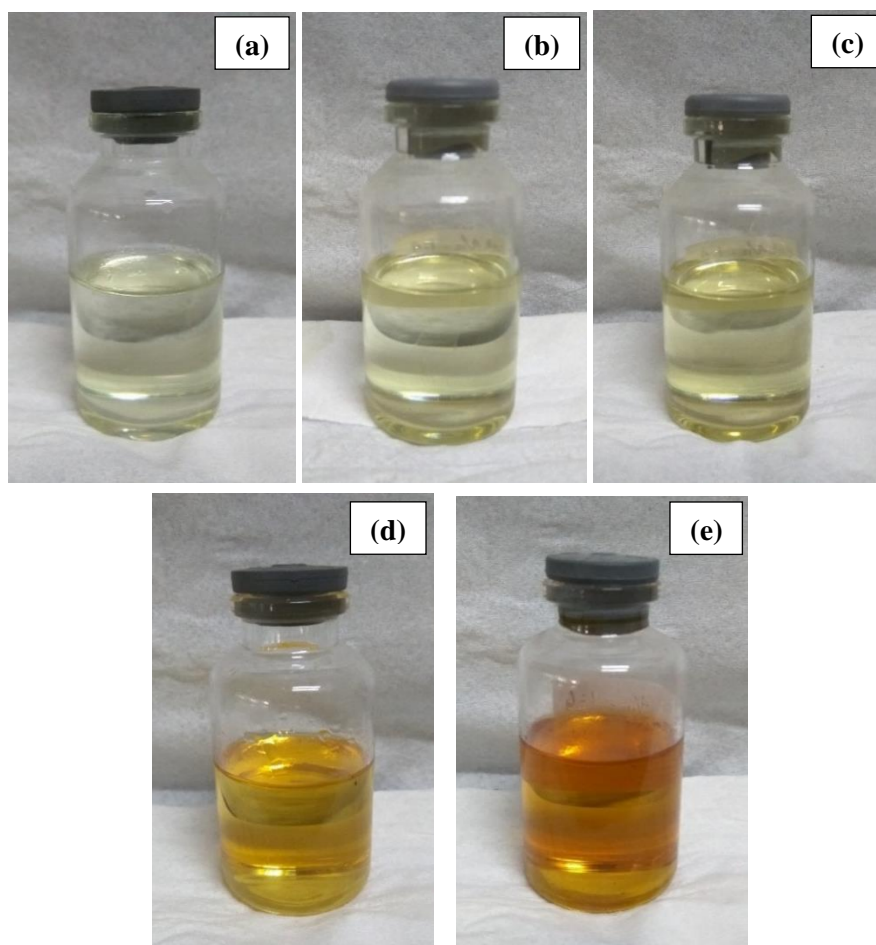
Rasio Molar Reaktan (AA:BA)	Waktu (menit)						
	0	60	240	360	480	600	720
1 : 2	0	22,89	39,93	45,32	49,18	48,21	48,03
1 : 4	0	32,15	45,41	50,31	58,78	58,58	58,47
1 : 6	0	21,71	35,06	35,36	35,68	39,31	39,00



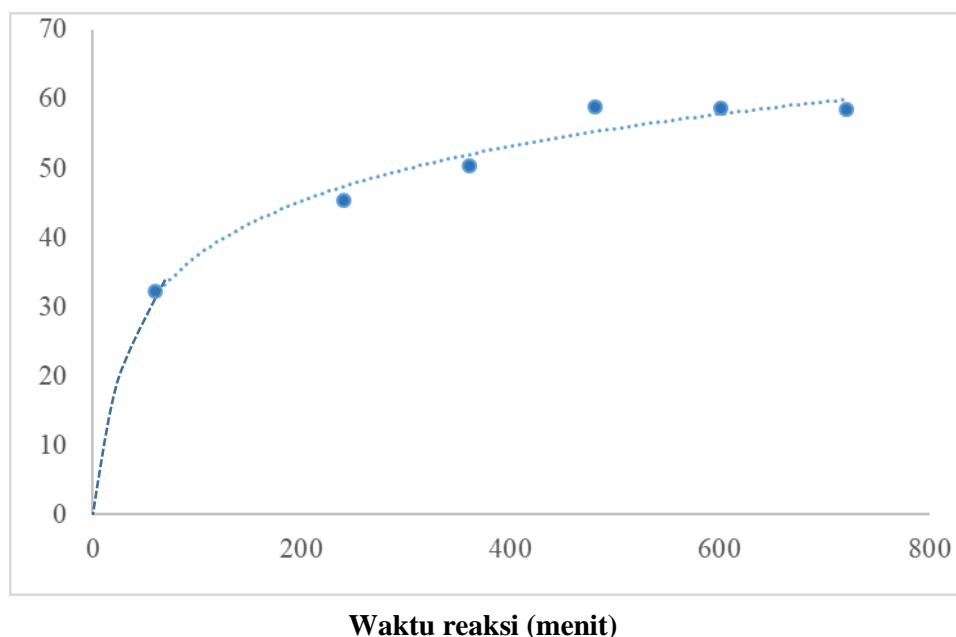
Gambar 4.12. Pengaruh variasi rasio molar reaktan terhadap konversi asam asetat menggunakan katalis HX pada reaksi esterifikasi asam aseta

4.4.2 Pengaruh Waktu Reaksi

Waktu optimum reaksi dapat diketahui dengan memvariasikan waktu reaksi, yaitu 0-720 menit dengan interval 120 menit. Pengaruh waktu reaksi pada esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dipelajari menggunakan katalis HX pada suhu 110°C , rasio molar reaktan 1 : 4, dan *loading* katalis 2,5%. Produk hasil reaksi dengan variasi waktu dapat dilihat pada Gambar 4.13. Cairan bewarna kuning bening dihasilkan ketika waktu reaksi 60 menit, warna cairan akan semakin gelap hingga bewarna coklat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini dimungkinkan karena adanya interaksi antara pengotor pada katalis dengan reaktan pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol.



Gambar 4.14 menunjukkan konversi asam asetat (%) yang semakin meningkat dari 0 ke 58,78 % seiring dengan bertambahnya waktu reaksi 0 sampai 480 menit. Waktu reaksi sangat berpengaruh terhadap konversi yang diperoleh, semakin lama waktu reaksi, semakin besar konversi yang diperoleh karena kesempatan untuk bertumbukan antara molekul-molekul zat pereaksi semakin besar. Konversi asam asetat stabil setelah reaksi berlangsung selama 480 menit hingga 720 menit, hal ini disebabkan oleh reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang reversibel. Semakin lama waktu reaksi, produk yang terbentuk dimungkinkan akan kembali lagi menjadi reaktan. Hasil yang serupa telah dilaporkan oleh Kirumakki dkk. (2006), menunjukkan waktu reaksi esterifikasi asam benzoat akan stabil setelah 480 menit menggunakan katalis $H\beta$.



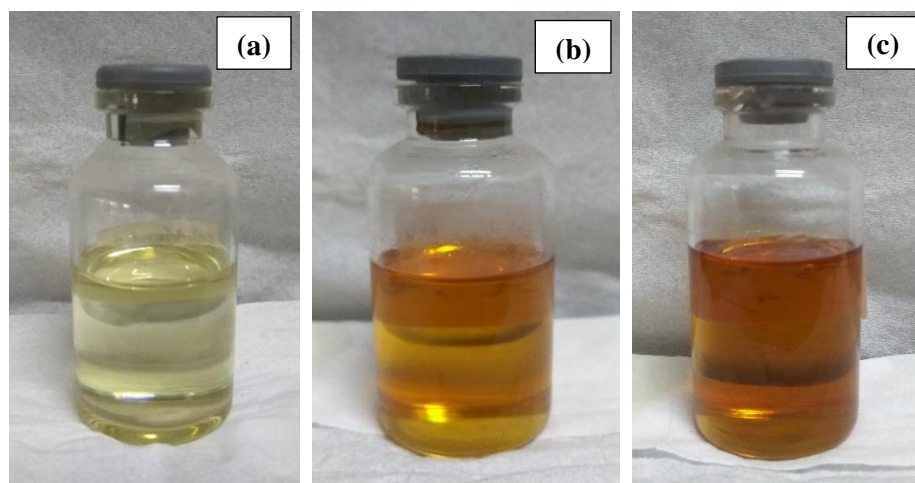
Gambar 4.14. Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi asam asetat (%)

4.4.3 Pengaruh Katalis yang Ditambahkan (*Loading Katalis*)

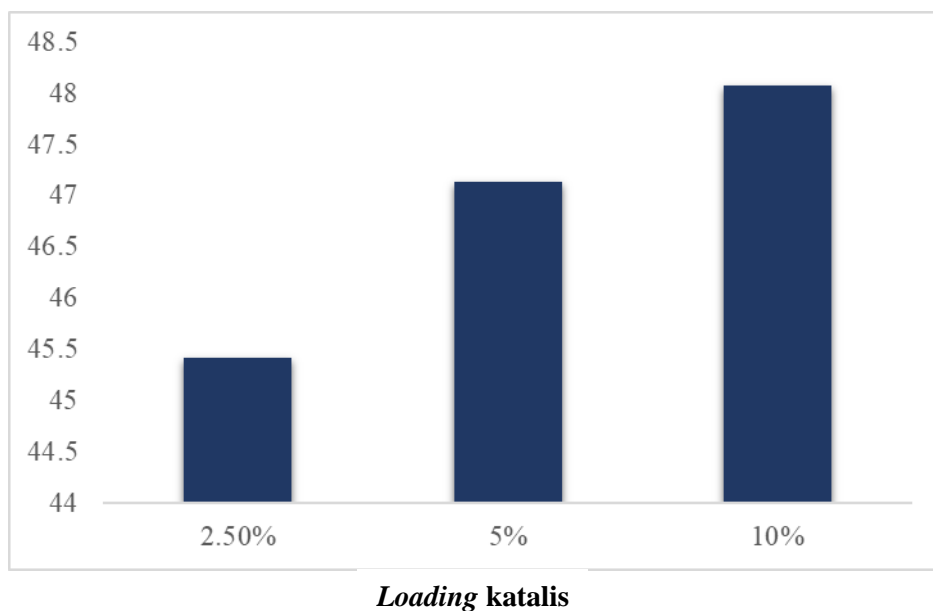
Pengaruh *loading* katalis dilakukan dengan katalis HX, suhu pada suhu 110°C , rasio molar reaktan 1 : 4 selama 4 jam. Tampilan fisik produk variasi *loading* katalis ditunjukkan pada Gambar 4.15. Semakin banyak katalis yang

ditambahkan, produk semakin berwarna coklat bening. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi antara pengotor pada katalis dengan reaktan pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol.

Variasi katalis yang ditambahkan adalah 2,5%, 5% dan 10%, menunjukkan peningkatan konversi dari 45,41% sampai 48,04% (Gambar 4.16). Hal ini disebabkan karena kontak katalis (sisi asam Brønsted) yang semakin banyak dengan reaktan, sehingga produk yang dihasilkan juga semakin meningkat. Doyle dkk.(2016 juga telah melaporkan hasil yang serupa pada reaksi esterifikasi penurunan *Free Fatty Acid* (FFA), menunjukkan *loading* katalis yang meningkat akan meningkatkan konversi (%) produk. Reaksi esterifikasi ini dilakukan menggunakan katalis HY dari kaolin.



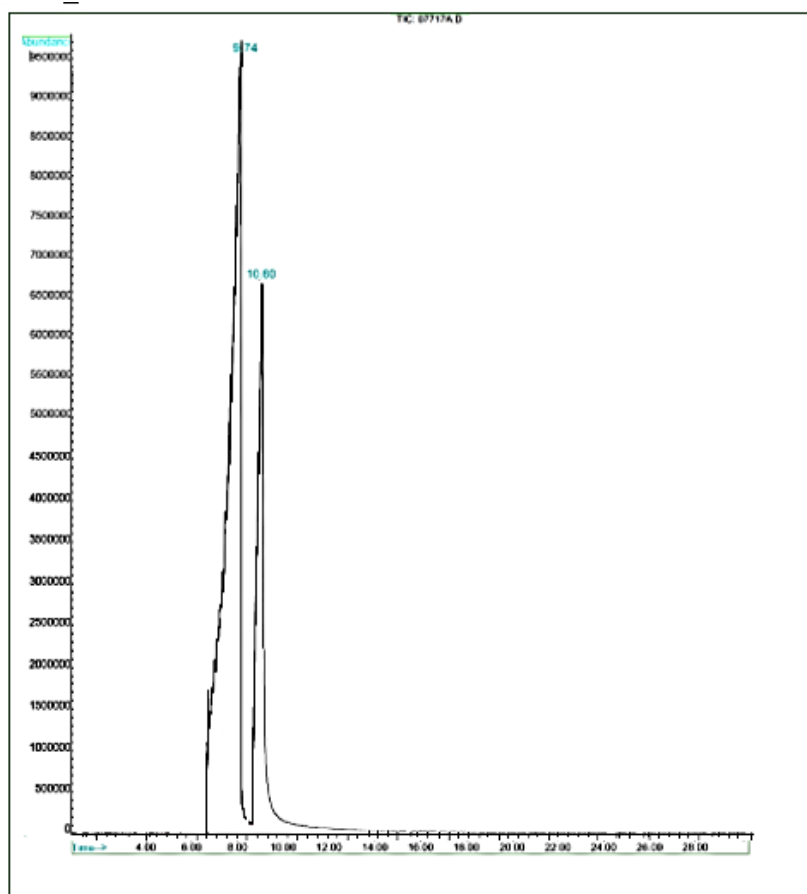
Gambar 4.15. Hasil esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi *loading* katalis
(a) 2,5% (b) 5% (c) 10%



Gambar 4.16. Pengaruh *loading* katalis terhadap konversi (%) hasil esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol.

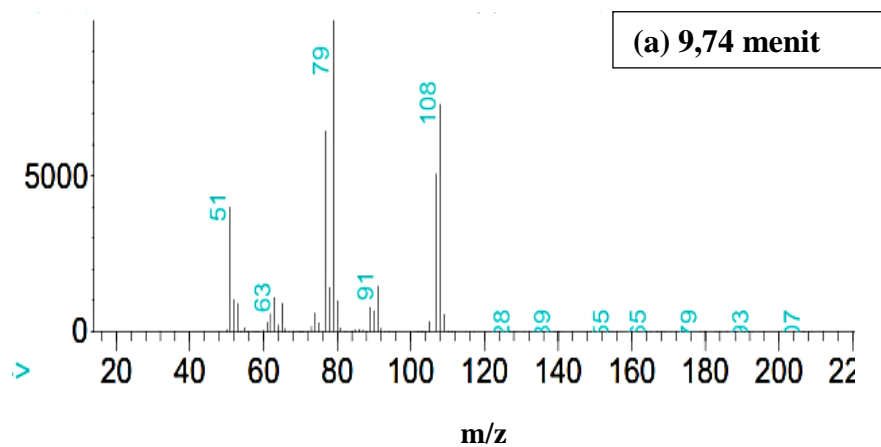
4.5 Hasil Analisis Produk menggunakan GCMS

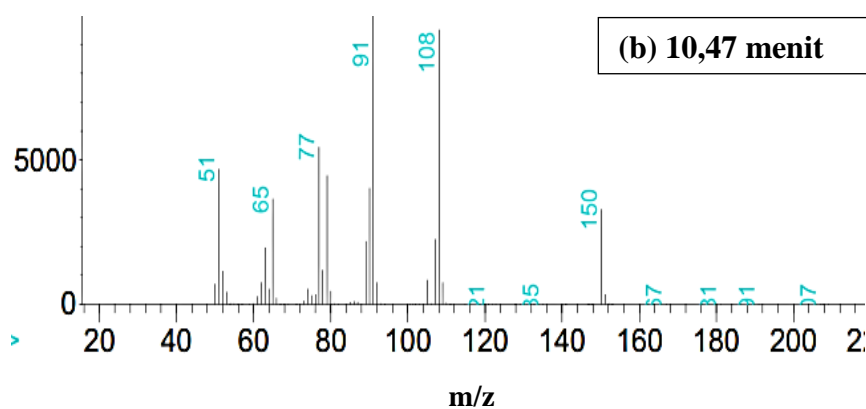
Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan katalis heterogen menghasilkan produk yang selanjutnya dianalisis dengan GCMS. Produk yang dianalisis adalah hasil reaksi dengan rasio 1 : 4 selama 480 menit dan *loading* katalis 2,5%. Kromatogram GC dan spektra massa hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol menggunakan katalis HX ditunjukkan pada Gambar 4.17 dan Gambar 4.18. Gambar 4.17 menunjukkan adanya puncak benzil alkohol (1) dengan waktu retensi 9,74 menit, serta puncak hasil reaksi yaitu benzil asetat (2) dengan waktu retensi 10,47 menit. Hasil GCMS menunjukkan produk utama berupa benzil asetat. Hal ini menunjukkan katalis HX memiliki selektivitas tinggi (100%) terhadap benzil asetat.



Waktu retensi (menit)

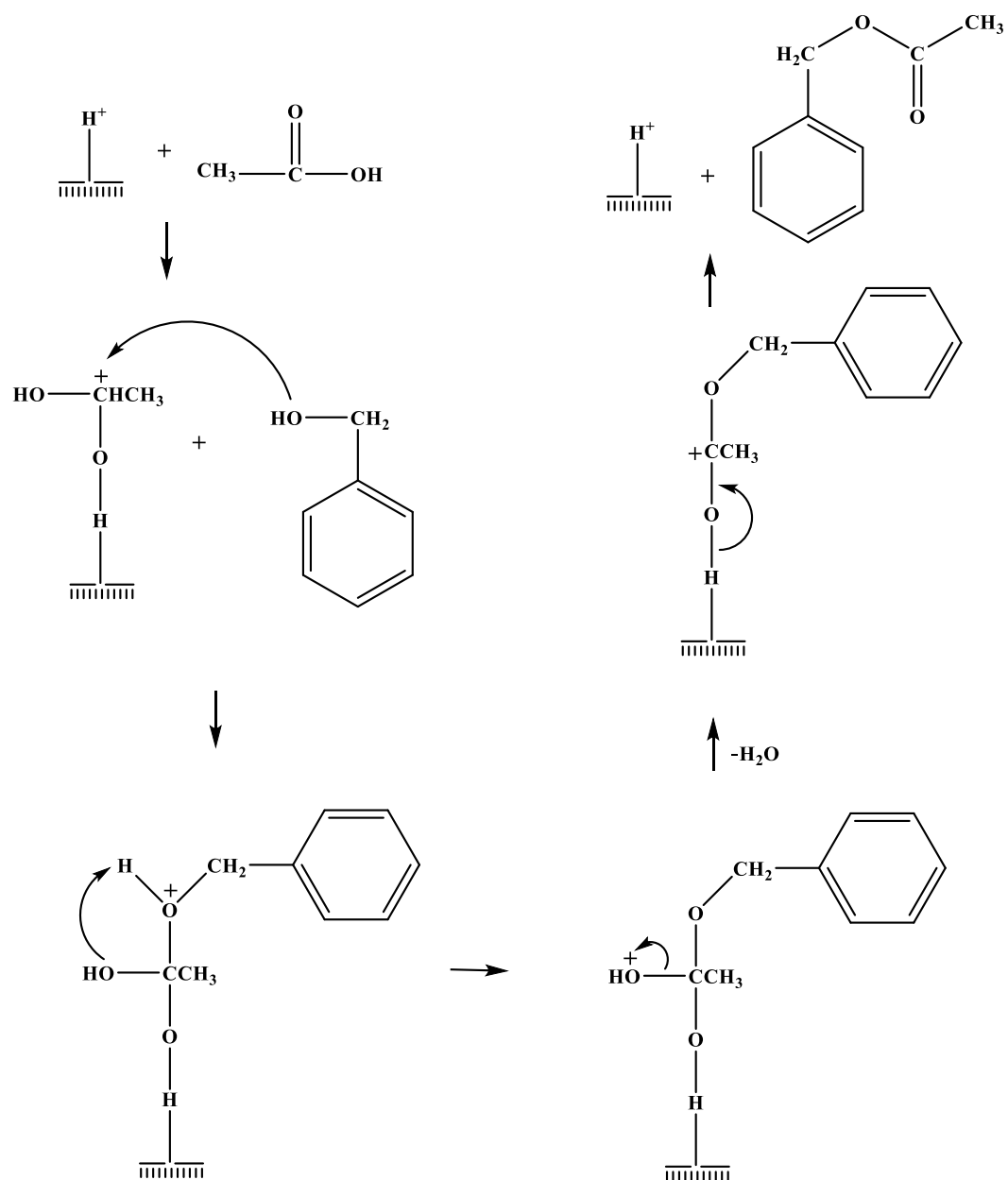
Gambar 4.17. Kromatogram produk reaksi esterifikasi menggunakan katalis HX, variasi molar reaktan 1: 4, *loading* katalis 2,5% selama 480 menit.





Gambar 4.18. Spektra Massa (a) Benzil Alkohol dan (b) Benzil Asetat

Mekanisme katalitik pada reaksi pembentukan benzil asetat dari reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol diusulkan pada Gambar 4.19. Mekanisme tersebut mengikuti mekanisme yang telah diusulkan oleh Kirumaki dkk. (2004) pada reaksi asam asetat dengan benzil alkohol menggunakan katalis HY, H-ZSM5 dan H β . Kirumaki dkk. (2004) menyebutnya dengan mekanisme Eley-Riedel. Tahapan mekanismenya sesuai dengan tahapan pada Gambar 2.9 (Bab 2).



Gambar 4.19. Usulan Mekanisme Reaksi Esterifikasi Pembentukan Benzil Asetat (Kirumaki dkk., 2004)

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Katalis zeolit HX telah disintesis dengan metode hidrotermal, dari kaolin Bangka Belitung tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina. Katalis HX hasil sintesis memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted yang tinggi sebesar 0,053 dan 0,182 mmol/g. Luas permukaan katalis HX sebesar 80,240 m²/g dengan distribusi ukuran pori meso (metode BJH) dan mikro (metode SF) adalah 3,41 nm dan 1,47 nm.

Aktivitas katalis diamati ada reaksi asam asetat dengan benzil alkohol. Berdasarkan hasil yang diperoleh hasil uji katalisis dapat disimpulkan bahwa katalis HX cukup aktif dalam reaksi esterifikasi asam asetat. Konversi tertinggi reaksi asam asetat menggunakan HX mencapai 58,78%. Hasil pengaruh rasio molar reaktan terhadap konversi asam asetat (%) menunjukkan rasio yang paling baik digunakan adalah 1 : 4, sedangkan untuk variasi waktu reaksi berbanding lurus dengan konversi dan dihasilkan konversi yang stabil setelah reaksi berjalan selama 480 menit. Variasi *loading* katalis yang semakin bertambah akan semakin meningkatkan konversi asam asetat. Berdasarkan GCMS produk utama yang diperoleh dari reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol adalah benzil asetat, sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis memiliki selektivitas tinggi terhadap benzil asetat.

5.2 Saran

Penelitian yang perlu dilakukan lebih lanjut adalah sintesis katalis HX dengan variasi rasio Si/Al dan dibuktikan pengaruhnya pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamis Z. and Williams R. B. (2005) *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals.*, World Health Organization, Geneva.
- Adamson, A.W., (1990), *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Armaroli T., Simon L. J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J. and Busca G. (2006), "Effects of Crystal Size and Si/Al Ratio on the Surface Properties of H-ZSM-5 Zeolites". *Applied Catalysis A: General* Vol.306, Hal. 78–84.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., dan Fiore, S. (2013), "A and X-Type Zeolites Synthesised from Kaolinite at Low Temperature." *Applied Clay Science*, Vol. 80–81, Hal. 162–68.
- Bendenia, S., Batonneau-Gener, I., Comparot, J., Marouf-Khelifa, K., Hammoudi, H., dan Khelifa, A. (2012), "Acidity Study of X Zeolites Modified by Nickel And/or Chromium Cations in the Case of Binary and Ternary Exchanges." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 159, Hal. 111–18.
- Cahyo (2016) *Pengaruh Rasio Molar Terhadap Sintesis Zeolit Y dari Kaolin Bangka Belitung*. Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Chandrasekhar, S., dan Pramada, P.N., (2004), "Investigation on Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin", *Journal of Porous Materials*, Vol. 6, Hal. 283-297.
- Chen, D., Hu, X., Shi, L., Cui, Q., Wang, H., dan Yao, H. (2012), "Synthesis and Characterization of Zeolite X from Lithium Slag." *Applied Clay Science*, Vol. 59–60, Hal. 148–51.
- Chen, Y., Furmann, A., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., (2014), "Quantitative Analysis of Shales by KBr-FTIR and Micro-FTIR", *Fuel*, Vol. 116, Hal. 538–549.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R. L., (2012), "The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-a review", *Thermochim*, Vol. 545.
- Chester A. W. and Derouane E. G. (2009) *Zeolite characterization and catalysis.*, Springer, Berlin.

- Chung, K.-H., Chang, D.-R., dan Park, B.-G. (2008), "Removal of Free Fatty Acid in Waste Frying Oil by Esterification with Methanol on Zeolite Catalysts." *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 16, Hal. 7438–43.
- Cundy, C.S., dan Cox, P.A. (2005), "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediate and Reaction Mechanism" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.82, Hal. 1-82.
- Dalai K., Pradhan.C. dan Rao S. (2005), "Synthesis and Characterization of NaX and Cu-exchanged NaX zeolites from silica obtained from rice husk ash". *Indian Journal of Engineering & Materials Science*. Vol.12, Hal. 227-234.
- Dang, T.H., Chen, B., Lee, D.J., (2013), "Application of Kaolin-Based Catalysts in Biodiesel Production Via Transesterification of Vegetable Oils in Excess Methanol", *Bioresource Technology*, Vol. 145, Hal. 175–181.
- Du, C. dan Yang, H., (2012), "Investigation of The Physicochemical Aspects from Natural Kaolin to Al-MCM-41", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 369, Hal. 216–222.
- Doyle, A.M., Albayati, T.M., Abbas, A.S., dan Alismaeel, Z.T. (2016), "Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Zeolite Y Prepared from Kaolin." *Renewable Energy*, Vol. 97, Hal. 19–23.
- Emeis C. A. (1993) Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalyst*. Vol. 141, Hal. 347–354.
- Garshasbi, V., Jahangiri, M., dan Anbia, M. (2017), "Equilibrium CO₂ Adsorption on Zeolite 13X Prepared from Natural Clays." *Applied Surface Science*, Vol. 393, Hal. 225–233.
- Gates, B.C., (1992). "Catalytic Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. New York
- Georgiev D., Bogdanov B., Markovska I. dan Hristov Y. (2013), "A Study on the Synthesis And Structure of Zeolite NaX". *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 48, Hal. 168-173.
- Gokularisman, N., Pandungan, A. dan Sinha, P.K., (2007), "Esterification of Acetic Acid with Propanol Isomers under Autogeneous Pressure: A Catalytic Activity Study of Al-MCM41 Molecular Sieves", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol 263, Hal 55-61
- Gómez, J.M., Díez, E., dan Bernabé, I. (2016), "Deoxygenation of M-Toluic Acid over Hierarchical X Zeolite." *Catalysis Communications*, Vol. 78, Hal. 55–58.

- Hamid, A., (2015), “*Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Mesopori dari Kaolin dan Silika Koloid dengan Variasi Suhu dan Waktu Aging*”, Tesis, Kimia FMIPA, ITS Surabaya.
- Hartati (2015), "*Aluminosilikat Berpori Hirarkis sebagai Katalis Heterogen dalam Sintesis Pewangi Asetal dan Ketal*" Disertasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Hense, E.J.M., Poduval, D.G., Degirmenci, V., Ligthart, D.A.J.M., Chen, W., Mauge, F., Riggutovan, M.S., Veen, J.A.R. (2012), "Acidity characterization of amorphous silica-alumina", *Journal of Physical Chemistry*, vol.116, hal 21416-21429
- Holilah (2013), "*Optimasi Produksi Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan (Reutealis trisperma Oil) dengan Katalis NaOH*" Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Induri, S., Sengupta, S., dan Basu, J.K. (2010), “A Kinetic Approach to the Esterification of Maleic Anhydride with Methanol on H-Y Zeolite.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, No. 3, Hal. 467–73.
- Jermy, B.R., dan Pandurangan, A. (2005), “Catalytic Application of Al-MCM-41 in the Esterification of Acetic Acid with Various Alcohols.” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 288, No. 1–2, Hal. 25–33.
- Kakali G., Perrak T., Tsivilis S. and Badogiannis E. (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the puzzolanic activity. *Applied. Clay Science*. Vol.20, Hal.73–80.
- Kirumakki S.R., Vijayashree, S., Nagaraju, N., (2001), “Catalytic Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid by Zeolites and Their Modified Forms”, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 8, Hal. 362-367
- Kirumakki S. R., Nagaraju N., Narayanan S. (2004) “A Comparative Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid Over Zeolites H β , HY and HZSM5”. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 273, Hal. 1–9.
- Kirumakki S. R., Nagaraju N. and Chary K. V. R. (2006) “Esterification of Alcohols with Acetic Acid Over Zeolites H β , HY and HZSM5”. *Applied Catalysis A: General*, Vol.299, Hal. 185–192.
- Kusumaningtyas (2017), "*Esterifikasi Asam Asetat dengan Bezil Alkohol menggunakan Katalis HZSM-5 Mesopori*", Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

- Layman, K. A., Ivey, M. M. dan Hiemminger, J. C. (2003), "Pyridin Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ -Al₂O₃ on NiAl (100)", *Journal Physic Chemistry B*, Vol. 107, hal. 8538–8546.
- Lee, H.J., Kim, Y.M., Kweon, O.S., dan Kim, I.J. (2007), "Structural and Morphological Transformation of NaX Zeolite Crystals at High Temperature." *Journal of the European Ceramic Society*, , Refereed Reports IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Vol. 27, No. 2–3, Hal. 561–64.
- Liu, H., Bao, X., Wei, W., Shi, G. (2003). Synthesis and Characterization of Kaolin/NaY/MCM-41 Composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 66, Hal. 117–125.
- Liu, Y., Yan, C., Qiu, X., Li, D., Wang, H., dan Alshameri, A. (2016), "Preparation of Faujasite Block from Fly Ash-Based Geopolymer via in-Situ Hydrothermal Method." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 59, Hal. 433–39.
- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., dan li, D. (2014), "Synthesis and Characterization of 13X Zeolite from Low-Grade Natural Kaolin." *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, No. 2, Hal. 495–99.
- Mekala, M., Thamida, S.K., dan Goli, V.R. (2013), "Pore Diffusion Model to Predict the Kinetics of Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid and Methanol." *Chemical Engineering Science*, Vol. 104, Hal. 565–73.
- Miao, S., dan Shanks, B.H. (2011), "Mechanism of Acetic Acid Esterification over Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica." *Journal of Catalysis*, Vol. 279, No. 1, Hal. 136–43.
- Mitran, G., Makó, É., Rédey, Á., dan Marcu, I.-C. (2012), "Esterification of Acetic Acid with N-Butanol Using Vanadium Oxides Supported on γ -Alumina." *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 15, No. 9, Hal. 793–98.
- Mohamed, R., Mkhalid, I., & Barakat, M. A., (2012), "Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization", *Arabian Journal of Chemistry*, Hal. 48-53
- Moneim, M.A., Ahmed, E.A. (2015), "Synthesis of FAU from Egyptian Clays: Characterizations and Removal of Heavy Metals", *Geomaterials*, Vol.5, Hal 68-76

- Mozgawa, W., Krol M. dan Barczyk. (2011). "FT-IR of zeolites from different Structural groups." *CHEMIK*, Vol. 65, No. 7, Hal 667-674
- Niwa M., Katada N. and Okumura K. (2010), "Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties", *Springer*
- Osgilio, L., Romanelli, G. dan Blanco, M., (2010), "Alcohol acetylation with Acetic Acid using Borated Zirconia as Catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 316, Hal 52-58.
- Osman, M., Atanda, L., Hossain, M.M. dan Al-Khattaf, S., (2013), "Kinetics Modelling of Depropylation and Ethylation of Ethylbenzene over H-ZSM-5: Effect of Si/Al ratio", *Chemical Engineering Journal*, Vol.222, Hal 489-511
- Ozdemir, L. dan Piskin (2013) in, "Preparation of Zeolite (NaX,FAU) from Pure Silica and Alumina Source", *International Conference on Chemical Process and Environmental Issues*, Hal 15-16
- Pan, Y., Alam, M.A., Wang, Z., Wu, J., Zhang, Y., dan Yuan, Z. (2016), "Enhanced Esterification of Oleic Acid and Methanol by Deep Eutectic Solvent Assisted Amberlyst Heterogeneous Catalyst." *Bioresource Technology*, Vol. 220, Hal. 543–48.
- Puppe, W., (1999), *Catalysis and Zeolite*, Springer, Berlin.
- Perego, C., Villa P., (1997), "Catalyst Preparation Methods", *Catalysis Today*, Vol 34, Hal. 281-305
- Peters T. A., Benes N. E., Holmen A. and Keurentjes J. T. F. (2006) "Comparison of Commercial Solid Acid Catalysts for the Esterification of Acetic Acid with Butanol". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 297, Hal. 182–188.
- Platon, A. dan Thomson, W.J., (2003), "Quantitative Lewis/Brønsted Ratios using DRIFTS", *Applied Catalysis. Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, Hal. 5988-5992.
- Purnomo, C.W., Salim, C., dan Hinode, H. (2012), "Synthesis of Pure Na-X and Na-A Zeolite from Bagasse Fly Ash." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 162, Hal. 6–13.
- Qamar, M., Baig, I., Azad, A.-M., Ahmed, M.I., dan Qamaruddin, M. (2016), "Synthesis of Mesoporous Zeolite Y Nanocrystals in Octahedral Motifs Mediated by Amphiphilic Organosilane Surfactant." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 290, Hal. 282–89.

- Qoniah, I., Prasetyoko, D., Bahruji, H., Triwahyono, S., Jalil, A.A., Suprpto, Hartati, dan Purbaningtyas, T.E., (2015), "Direct Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates from Indonesian Kaolin Clay without Calcination", *Applied Clay Science*, Vol.118, Hal. 290-294.
- Qoniah, I., (2014), "*Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Hirarkis dari Kaolin Bangka Belitung: Optimasi Suhu dan Waktu Hidrotermal dengan Metode Taguchi*", Tesis, Kimia FMIPA, ITS Surabaya.
- Rashad, A., (2013), "Metakaolin as Cementitious Material: History, Sources, Production and Composition : A Comprehensive Overview", *Construction and Building Materials*, Vol. 41, Hal. 303-318.
- Rios, C. A., Williams, C. D., & Fullen, M. A., (2009), "Nucleation and growth history of zeolite LTA and NaX synthesized from kaolinite by two different methods", *Applied Clay Science*, Hal. 446-454.
- Robert, R.M., Gilbert, J.C., Lynn, B.R dan Alan S.W., 1974. *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*, Second Edition, Holt, Reinhart and Winston, Inc , USA.
- Rustam (2013), "*Synthesis and characterization of ZSM-5 directly from kaolin in the present of organic template (TPABr & TPAOH)*" Thesis, Intitut Teknologi Sepuluh Nopember
- Sarath (2005), "A Highly Efficient Catalyst for the Esterification of Acetic Acid Using N-Butyl Alcohol." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 237, No. 1–2, Hal. 146–54.
- Sastrohamidjojo dan Hardjono., 1991. *Kromatografi*, Liberty, Yogyakarta.
- Sato, K., Nishimura, Y., Matsubayashi, N., Imamura, M., dan Shimada, H. (2003), "Structural Changes of Y Zeolites during Ion Exchange Treatment: Effects of Si/Al Ratio of the Starting NaY." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 59, No. 2–3, Hal. 133–46.
- Solomon, T. W. G. dan Fryhle, C. B. (2004), "Organic Chemistry 8th Edition", John Wiley & Sons, Inc.
- Tra, Y. dan Thomson, R.W. (2002), "Controlled co-crystallination of Zeolite A and Zeolite X", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 12, Hal 496-499.
- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B. (20010, "*Collection of Stimulated XRD Powder Patterns for Zeolites*". Elsevier. Amsterdam.

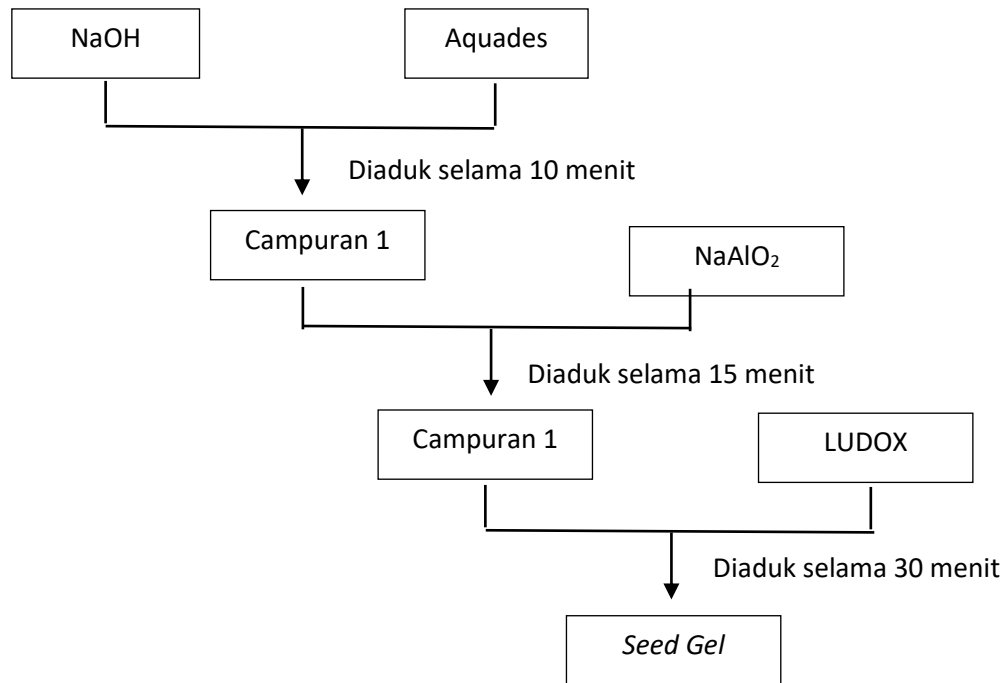
- Wang, J.-Q., Huang, Y.-X., Pan, Y., dan Mi, J.-X. (2014), "Hydrothermal Synthesis of High Purity Zeolite A and X from Natural Kaolin without Calcination." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 199, Hal. 50–56.
- Wang, J.-Q. dan Pan, Y. (2016), "New Hydrothermal Route for the Synthesis of High Purity Nanoparticles of Zeolite X from Kaolin and Quartz." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 232, Hal. 77–85.
- Warsito, S., Sriatu, dan Taslimah, (2008), "Pengaruh penambahan Surfaktan n-CTMABr pada sintesis Zeolit Y", Universitas Diponegoro Semarang.
- Warzywoda, J., Bac, N. dan Sacco, Jr. (1999), "Synthesis of Large Zeolite X Crystal," *Journal of Crystal Growth*. Vol. 204, Hal 539-441.
- Weitkamp, J., & Puppe, L., (1999), "*Catalysis and Zeolites*", Berlin: Springer-Verlag.
- Xue, Z., Ma, J., Zheng, J., Zhang, T., Kang, Y., Li, R., (2012), "Hierarchical Structure and Catalytic Properties of A Microspherical Zeolite with Intracrystalline Mesopores", *Acta Materialia*, Vol. 60, Hal. 5712–5722.
- Yang, X., Albrecht, D., dan Caro, J. (2006), "Revision of Charnell's Procedure towards the Synthesis of Large and Uniform Crystals of Zeolites A and X." *Microporous and Mesoporous Materials*, , Dedicated to the late Denise Barthomeuf, George Kokotailo and Sergey P. Zhdanov in appreciation of their outstanding contributions to zeolite science, Vol. 90, No. 1–3, Hal. 53–61.
- Zhang, X., Tong, D.Q., Zhao, J.J, dan Li, X.Y.(2014), "Synthesis of NaX Zeolite at Room Temperature and Its Characterization." *Microporous Letters*, Vol. 104, Hal. 80-83.

LAMPIRAN

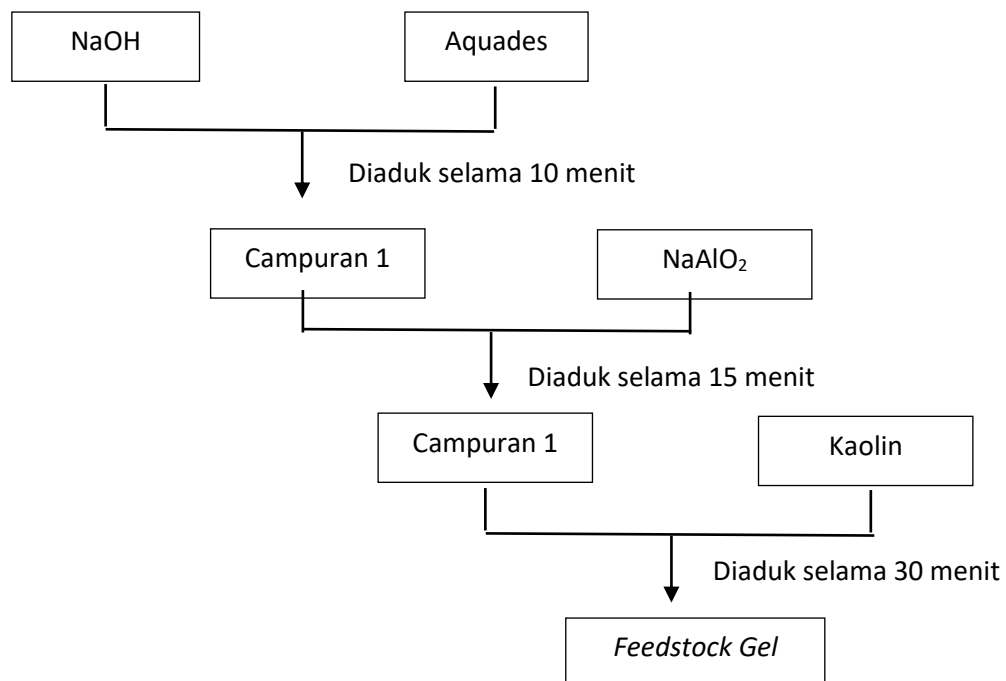
LAMPIRAN A : Skema Kerja Penelitian

1. Skema kerja sintesis zeolit X dari Kaolin Bangka Belitung

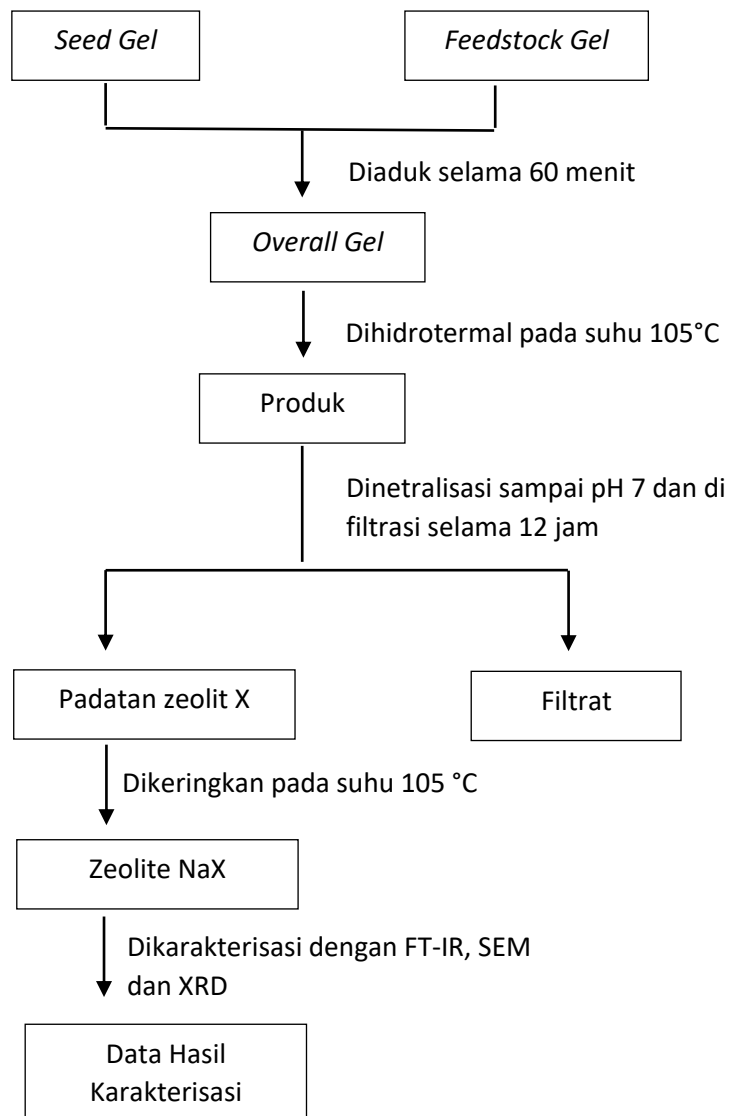
a. Pembuatan *Seed Gel*



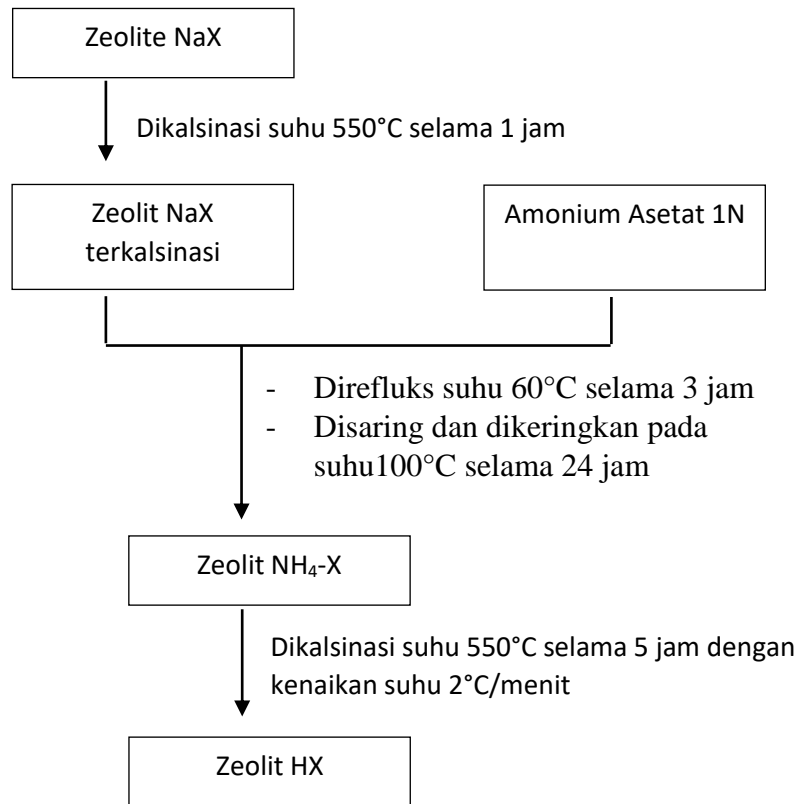
b. Pembuatan *Feedstock Gel*



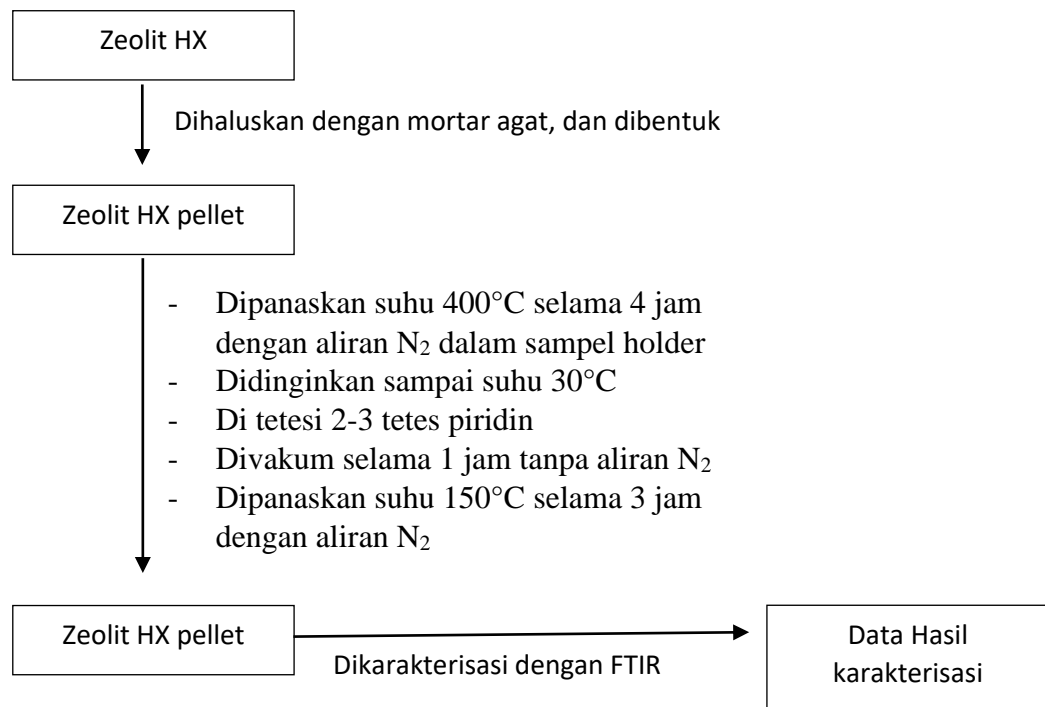
c. Pembuatan *Overall Gel*



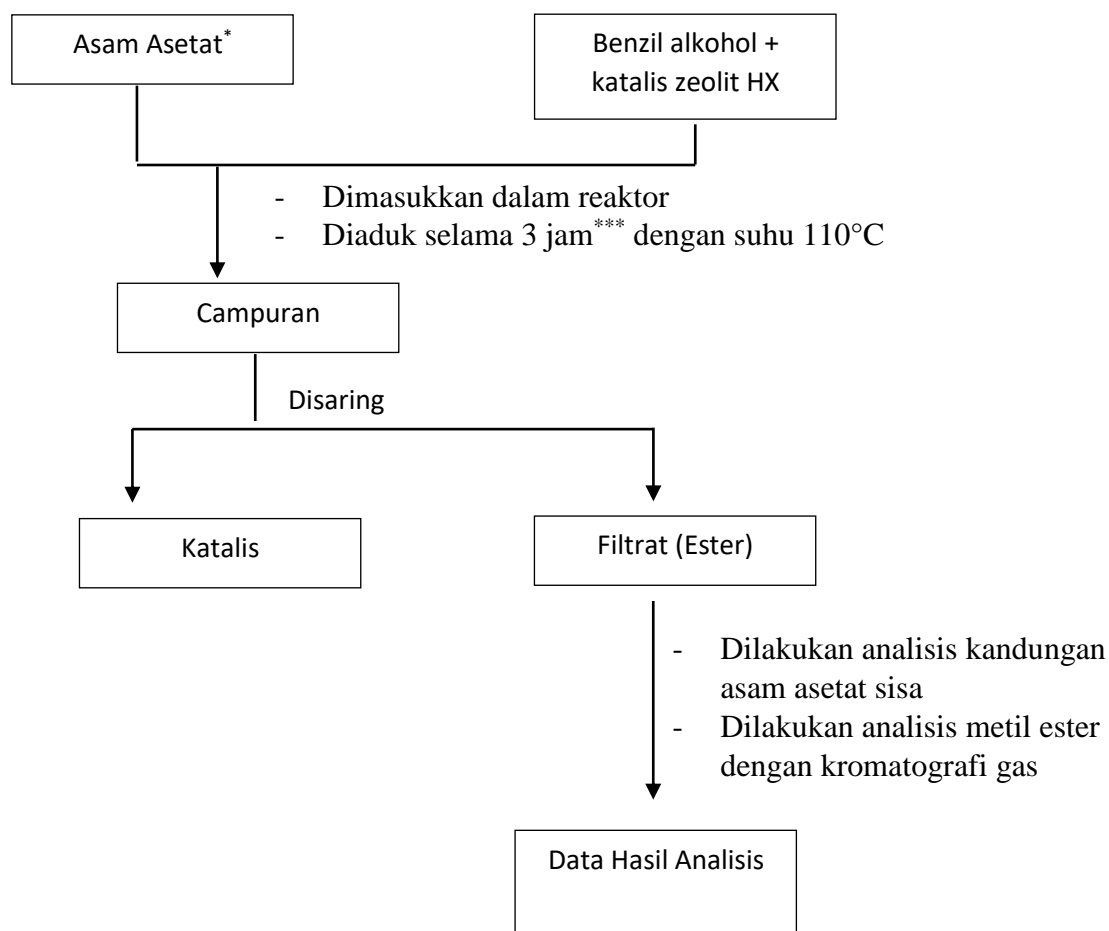
2. Skema kerja pertukaran ion NaX



3. Skema kerja analisis keasaman permukaan padatan



4. Skema kerja reaksi esterifikasi asam asetat

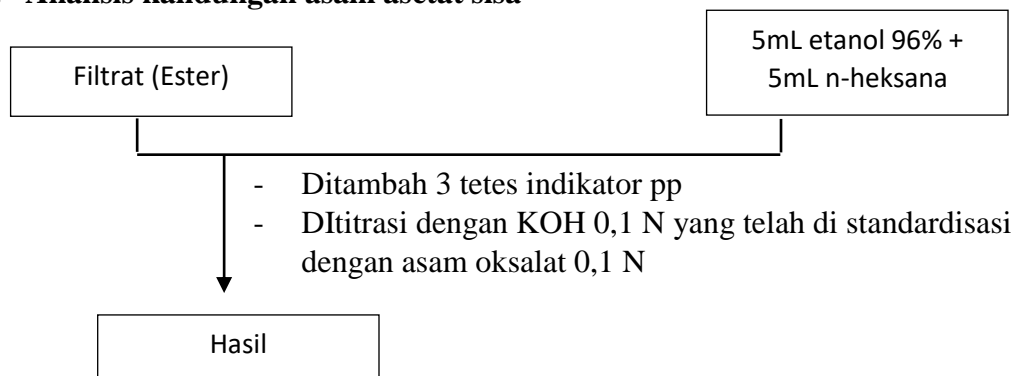


* variasi rasio reaktan (asam asetat : benzil alkohol) adalah 1:2 , 1:4 , 1:6

** variasi loading katalis 2,5%, 5% dan 10 %

*** variasi waktu reaksi 0, 60, 240, 360, 480, 600 dan 720

5. Analisis kandungan asam asetat sisa



LAMPIRAN B : Perhitungan

1. Perhitungan Sintesis zeolit NaX

a. Komposisi Bahan

a) NaAlO_2

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 50 - 56\%$, rata-rata = 53% ($M_r = 101,96 \text{ g/mol}$)
- $\text{Na}_2\text{O} = 40 - 45\%$, rata-rata = 42,5% ($M_r = 62 \text{ g/mol}$)
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,05\%$

b) Kaolin

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36 \%$ ($M_r = 101,96 \text{ g/mol}$)
- $\text{SiO}_2 = 54,90 \%$ ($M_r = 60,09 \text{ g/mol}$)

c) LUDOX ($M_r = 60 \text{ g/mol}$)

- $\text{SiO}_2 = 30 \%$ ($M_r = 60,09 \text{ g/mol}$)
- $\text{H}_2\text{O} = 70 \%$ ($M_r = 18,01 \text{ g/mol}$)

d) Aqua DM ($M_r = 18 \text{ g/mol}$)

e) NaOH pellet = 99 % ($M_r = 39,99 \text{ g/mol}$)

b. Perhitungan *Seed Gel*

Komposisi molar bahan untuk pembuatan *seed gel*

$\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10,67 : 1 : 4 : 180 \quad (1:100)$

$\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0,1067 : 0,01 : 0,04 : 1,8$

a) 0,01 mol Al_2O_3

$$\begin{aligned}\text{Massa Al}_2\text{O}_3 &= n \times M_r \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ gram/mol} \\ &= 1,0196 \text{ gram}\end{aligned}$$

Persentase Al_2O_3 dalam Kaolin adalah 36%, maka massa kaolin yang harus diambil adalah:

$$\begin{aligned}\text{Massa NaAlO}_2 &= \frac{\text{massa Al}_2\text{O}_3}{36\%} \\ &= \frac{1,0196 \text{ gram}}{36\%} \\ &= 2,8322 \text{ gram}\end{aligned}$$

b) 0,04 mol SiO₂

$$\begin{aligned}\text{Massa SiO}_2 &= n \times \text{Mr} \\ &= 0,04 \text{ mol} \times 60,09 \text{ gram/mol} \\ &= 2,4036 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa SiO}_2 \text{ dalam kaolin} &= 54,9\% \times 2,8322 \text{ gram} \\ &= 1,5549 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa SiO}_2 \text{ sisa} &= (2,4036 - 1,5549) \text{ gram} \\ &= 0,8487 \text{ gram}\end{aligned}$$

Persentase SiO₂ dalam LUDOX = 30%, maka massa LUDOX yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned}\text{Massa LUDOX} &= \frac{\text{massa SiO}_2}{30\%} \\ &= \frac{0,8487 \text{ gram}}{30\%} \\ &= 2,8290 \text{ gram}\end{aligned}$$

c) 1,8 mol H₂O

$$\begin{aligned}\text{Massa H}_2\text{O} &= n \times \text{Mr} \\ &= 1,8 \text{ mol} \times 18,01 \text{ gram/mol} \\ &= 32,418 \text{ gram}\end{aligned}$$

Persentase H₂O dalam LUDOX adalah 70%

$$\begin{aligned}\text{Massa H}_2\text{O} &= 70\% \times \text{massa LUDOX} \\ &= 70\% \times 2,8290 \text{ gram} \\ &= 1,9803 \text{ gram}\end{aligned}$$

Sehingga gram H₂O yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned}\text{Massa H}_2\text{O} &= (32,418 - 1,9803) \text{ gram} \\ &= 30,4377 \text{ gram}\end{aligned}$$

d) 0,1067 mol Na₂O

Massa NaOH yang diperlukan

$$\begin{aligned}\text{Penambahan NaOH} &= 2 \times 0,1067 \text{ mol} \times 39,99 \text{ g/mol} \\ &= 8,5339 \text{ gram}\end{aligned}$$

Sehingga massa bahan untuk pembuatan *seed gel* adalah :

Bahan	Massa Bahan	Bahan	Massa Bahan
NaAlO ₂	2,8322 gram	NaAlO ₂	2,8531 gram
Ludox	2,8290 gram	Ludox	2,8481 gram
H ₂ O	30,4377 gram	H ₂ O	30,4457gram
NaOH	8,5339 gram	NaOH	8,5441 gram
Massa Teoritis	44,6328 gram	Massa Praktek	44,6910 gram

- Untuk membuat *overall gel*, massa seed gel yang ditambahkan ke dalam feedstock gel adalah 3,9998 gram (**Teoritis**)

Komposisi Molar Masing-Masing Bahan Dalam 3,9998 gram *Seed Gel*

Bahan	Mol	Gram
Na ₂ O	0,1067	0,1067 mol x 62 gram/mol = 6,6200 gram
Al ₂ O ₃	0,01	0,01 mol x 101,96 gram/mol = 1,0196 gram
SiO ₂	0,04	0,04 mol x 60 gram/mol = 2,4036 gram
H ₂ O	1,8	1,8 mol x 18 gram/mol = 32,418 gram

Mol Komponen Dalam 3,9998 gram *Seed Gel*

Mol Na ₂ O	= (3,9998 gram/44,6328 gram) x 0,1067 mol = 0,0096 mol
Mol Al ₂ O ₃	= (3,9998 gram/44,6328 gram) x 0,01 mol = 0,0009 mol
Mol SiO ₂	= (3,9998 gram/44,6328 gram) x 0,04 mol = 0,0036 mol
Mol H ₂ O	= (3,9998 gram/44,6328 gram) x 1,8 mol = 0,1613 mol

- Untuk membuat *overall gel*, massa seed gel yang ditambahkan ke dalam feedstock gel adalah 4,0049 gram (**Praktek**)

Komposisi Molar Masing-Masing Bahan Dalam gram *Seed Gel*

Bahan	Mol	Gram
Na ₂ O	0,1067	0,1067 mol x 62 gram/mol = 6,6200 gram
Al ₂ O ₃	0,01	0,01 mol x 101,96 gram/mol = 1,0196 gram
SiO ₂	0,04	0,04 mol x 60 gram/mol = 2,4036 gram
H ₂ O	1,8	1,8 mol x 18 gram/mol = 32,418 gram

Mol Komponen Dalam gram *Seed Gel*

Mol Na ₂ O	= (4,0049gram/44,6910 gram) x 0,1067 mol = 0,0096 mol
Mol Al ₂ O ₃	= (4,0049gram/44,6910gram) x 0,01 mol = 0,0009 mol
Mol SiO ₂	= (4,0049gram/44,6910gram) x 0,04 mol = 0,0036 mol
Mol H ₂ O	= (4,0049gram/44,6910gram) x 1,8 mol = 0,1613 mol

c. Perhitungan *Feedstock Gel*

Perbandingan *feedstock gel* : *seed gel* yang harus ditambahkan untuk membentuk overall gel adalah 18 : 1.

Rasio perbandingan SiO₂ dan Al₂O₃ pada *feedstock gel* : *seed gel*

$$\begin{array}{rcl} (0,0648 + 0,0162) & : & (0,0036 + 0,0009) \\ 0,081 & : & 0,0045 \\ 18 & : & 1 \end{array}$$

Rasio SiO₂ dan Al₂O₃ pada *feedstock gel* : *seed gel*

Spesi	Mol Al ₂ O ₃	Mol SiO ₂	Mol H ₂ O
<i>Seed gel</i>	0,0009	0,0036	0,1613
<i>Feedstock gel</i>	0,0162	0,0648	
Rasio terhadap Al ₂ O ₃	1	4	180

a) Massa kaolin yang diperlukan

$$\begin{aligned} \text{Massa Al}_2\text{O}_3 &= n \times \text{Mr} \\ &= 0,0162 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} \\ &= 1,6518 \text{ gram} \end{aligned}$$

Persentase Al₂O₃ dalam kaolin adalah 53%, maka massa kaolin yang harus diambil adalah

$$\text{Massa kaolin} = \frac{\text{massa Al}_2\text{O}_3}{36\%}$$

$$= \frac{1,6518 \text{ g}}{36\%}$$

$$= 4.5883 \text{ gram}$$

b) Massa LUDOX yang diperlukan

$$\begin{aligned} \text{Massa SiO}_2 &= n \times \text{Mr} \\ &= 0,0648 \text{ mol} \times 60,09 \text{ gr/mol} \\ &= 3,8938 \text{ gram} \end{aligned}$$

Persentase SiO₂ dalam kaolin adalah 54.93%, maka massa SiO₂ dari kaolin :

$$\begin{aligned} \text{Massa SiO}_2 \text{ dari kaolin} &= 54.93\% \times \text{massa kaolin} \\ &= 54.93\% \times 4.5883 \text{ gram} \\ &= 2,5204 \text{ gram} \end{aligned}$$

Persentase SiO₂ dalam LUDOX adalah 30%, maka massa SiO₂ yang dibutuhkan dari LUDOX yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa SiO}_2 \text{ dari LUDOX} &= (3,8938 - 2,5204) \text{ g} \\ &= 1,3734 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa LUDOX yang dibutuhkan} &= \frac{1,3734 \text{ gram}}{30\%} \\ &= 4,5780 \text{ gram} \end{aligned}$$

c) Massa H₂O

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= n \times \text{Mr} \\ &= 2,9034 \text{ mol} \times 18,01 \text{ g/mol} \\ &= 52,2902 \text{ gram} \end{aligned}$$

Persentase H₂O dalam LUDOX adalah 70%

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= 70\% \times \text{massa LUDOX} \\ &= 70\% \times 4,5780 \text{ g} \\ &= 3,2046 \text{ gram} \end{aligned}$$

Sehingga massa H₂O yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= (52,2902 - 3,2046) \text{ g} \\ &= 49,0856 \text{ gram} \end{aligned}$$

d) Massa NaOH

$$\begin{aligned}\text{Massa NaOH} &= 2 \times \text{Na}_2\text{O} \times 39,99 \text{ g/mol} \\ &= 2 \times (0,0162 \times 4,3) \text{ mol} \times 39,99 \text{ g/mol} \\ &= 5,5714 \text{ gram}\end{aligned}$$

Sehingga massa bahan untuk pembuatan *feedstock* gel adalah :

Bahan	Massa Bahan	Bahan	Massa Bahan
Kaolin	4.5883 gram	Kaolin	4,5912 gram
Ludox	4,5780 gram	Ludox	4,5797 gram
H ₂ O	49,0856 gram	H ₂ O	49,0899gram
NaOH	5,5714 gram	NaOH	5,5759 gram
Massa Teoritis	63,8233 gram	Massa Praktek	63,8372 gram

2. Pembuatan 0,1 N larutan Asam Oksalat

Teoritis :

Pembuatan larutan 100 mL larutan H₂C₂O₄ 0,1 N dengan bahan dasar padatan H₂C₂O₄.2H₂O (Mr = 126,07 g/mol) dilakukan perhitungan sebagai berikut :

$$N_{\text{oksalat}} = M_{\text{oksalat}} \times \text{valensi}$$

$$M_{\text{oksalat}} = \frac{0,1}{2}$$

$$M_{\text{oksalat}} = 0,05 \text{ M}$$

$$M_{\text{oksalat}} = \frac{m}{Mr} \times \frac{1000}{V}$$

$$M_{\text{oksalat}} = \frac{m}{126,07} \times \frac{1000}{100} = 0,6303 \text{ gram}$$

Praktek :

Massa oksalat salah satunya adalah 0,6314 gram dilarutkan dan dimasukkan dalam labu 100mL, ditambahkan aquades sampai tanda batas.

$$\begin{aligned}M_{\text{oksalat}} &= \frac{0,6314}{126,07} \times \frac{1000}{100} \\ &= 0,0501 \text{ M}\end{aligned}$$

$$N_{\text{oksalat}} = 0,1002 \text{ N}$$

Tanggal	Massa Oksalat	N Oksalat
02 maret 2017	0,6314	0,1002
27 maret 2017	0,6311	0,1001
05 mei 2017	0,6313	0,1002
16 juni 2017	0,6320	0,1003

3. Pembuatan larutan 0,1 N KOH

Teoritis :

Pembuatan larutan 1000 mL larutan KOH 0,1 N dengan bahan dasar padatan KOH ($M_r = 56 \text{ g/mol}$) dilakukan perhitungan sebagai berikut :

$$N_{\text{KOH}} = M_{\text{oksalat}} \times \text{valensi}$$

$$M_{\text{KOH}} = \frac{0,1}{1}$$

$$M_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ M}$$

$$M_{\text{KOH}} = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

$$M_{\text{KOH}} = \frac{m}{56,11} \times \frac{1000}{100}$$

$$m = 5,611 \text{ gram}$$

Kemurnian KOH yang digunakan adalah 85% sehingga

$$m_{\text{KOH}} = 100/85 \times 5,611 \text{ gram} = 6,6012 \text{ gram}$$

Praktek :

Massa KOH dilarutkan dan dimasukkan dalam labu 1000mL, ditambahkan aquades sampai tanda batas.

$$\begin{aligned} M_{\text{oksalat}} &= \frac{6,6082}{56,11} \times \frac{1000}{1000} \\ &= 0,1084 \text{ M} \end{aligned}$$

$$N_{\text{oksalat}} = 0,1084 \text{ N}$$

Tanggal	Massa KOH	N KOH
02 maret 2017	6,6082	0,1084 N
05 mei 2017	6,6061	0,1177 N
18 juni 2017	6,6072	0,1176 N

4. Standardisasi larutan 0,1 N KOH

Larutan asam oksalat diambil 10 mL dan dimasukkan dalam Erlenmeyer, kemudian ditambahkan dengan 3 tetes PP, lalu dititrasi dengan KOH dan akan berubah warna dari jernih menjadi merah muda pada saat titik ekuivalen. Titrasi dilakukan sebanyak 3 kali.

$$N_{\text{oksalat}} \times V_{\text{oksalat}} = N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}$$

Dimana :

N_{oksalat} dan N_{KOH} secara praktek

$V_{\text{oksalat}} = 10 \text{ mL}$

$V_{\text{KOH}} = \text{sesuai dengan hasil titrasi}$

Hasil Standarisasi Larutan KOH :

Tanggal	V rata-rata	Konsentrasi
4 maret 2017	9,8	0,1077
2 april 2017	9,9	0,1011
20 juni 2017	9,75	0,1032
23 juni 2017	9,6	0,1096
26 juni 2017	9,85	0,1081
29 juni 2017	10	0,1005

5. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan asam asetat dengan benzil alkohol dengan perbandingan :

Asam Asetat : Benzil Alkohol

1 : 4

Resep 1/20

0,05 : 0,2

Teoritis :

- a. Massa Asam asetat $= n \times Mr$
- $$= 0,05 \text{ mol} \times 60,05 \text{ g/mol}$$
- $$= 3,0025 \text{ gram}$$
- b. Massa Benzil Alkohol $= n \times Mr$
- $$= 0,2 \text{ mol} \times 108,14 \text{ g/mol}$$
- $$= 21,628 \text{ gram}$$
- c. Massa Katalis $= 2,5 \% \times \text{massa Asam Asetat}$
- $$= 2,5 \% \times 3,0025 \text{ gram}$$
- $$= 0,75 \text{ gram}$$

Data, perhitungan dan hasil reaksi menggunakan katalis HX, rasio molar reaktan 1 : 4, loading katalis 2,5% selama 8 jam adalah :

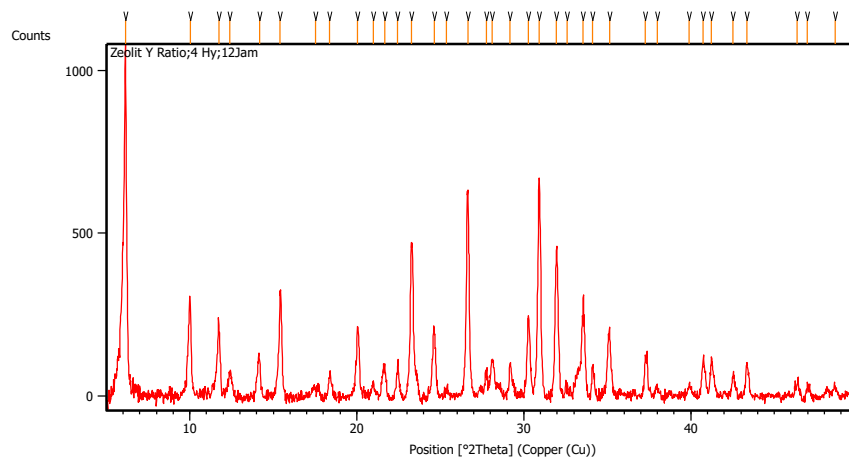
Massa AA (g)	3,0123	
Massa BA (g)	21,6597	
Massa Katalis (g)	0,0761	
Massa Reaktan (g)	$24,6671 - 3,0184 = 21,6487$	
Massa Produk (g)	19,5237	
Titration Awal	Massa rata-rata (g)	1,0061
	V rata-rata (mL)	26,15
Titration Akhir	Massa rata-rata (g)	1,0019
	V rata-rata (mL)	10,83

Sebelum reaksi	Sesudah Reaksi
Volume AA + BA	
$\rho = \frac{m}{V}$ $v = \frac{m}{\rho}$ $v = \frac{1,0061}{0,98}$ $v = 1,0266$	$\rho = \frac{m}{V}$ $v = \frac{m}{\rho}$ $v = \frac{1,0019}{0,98}$ $v = 1,0223$
Konsentrasi Asam Asetat Sisa	
$V_{AA} \times M_{AA} = V_{BA} \times M_{BA}$ $1,0266 \times M_{AA} = 26,15 \times 0,1032$ $M_{AA} = 2,6288$	$V_{AA} \times M_{AA} = V_{BA} \times M_{BA}$ $1,0223 \times M_{AA} = 10,83 \times 0,1032$ $M_{AA} = 1,0223$
Mol Asam Asetat Sisa	
$n_{AA} = M_{AA} \times V_{AA}$ $n_{AA} = 2,6288 \times 1,0266$ $n_{AA} = 2,6987$ $1,0061 \rightarrow 2,6987$ $21,6487 \rightarrow x, \text{ maka}$ $x \rightarrow 58,0691$	$n_{AA} = M_{AA} \times V_{AA}$ $n_{AA} = 1,0223 \times 1,0223$ $n_{AA} = 1,1130$ $1,0019 \rightarrow 1,1130$ $19,5237 \rightarrow x, \text{ maka}$ $x \rightarrow 21,6887$
Konsentrasi Total Asam Asetat Sisa	
$M = \frac{n}{V}$ $M = \frac{58,0691}{22,0905}$ $M = 2,6287$	$M = \frac{n}{V}$ $M = \frac{21,6887}{19,9221}$ $M = 1,0887$
Konversi Asam Asetat (%)	
$\text{Konversi} = \frac{2,6287 - 1,0887}{2,6287} \times 100\%$ $\text{Konversi} = 58,58 \%$	

	Konversi (%)					
Variasi katalis	H-Kaolin			HX		
	20,14			45,41		
Variasi rasio molar reaktan	60	240	360	480	600	720
1 : 2	22,89	39,93	45,32	49,18	48,21	48,02
1 : 4	32,14	45,41	50,31	58,78	58,58	58,5
1 : 6	21,77	35,06	35,36	35,68	39,31	39,00
Variasi <i>loading</i> katalis	2,5 %		5 %		10 %	
	45,41		47,38		48,04	

LAMPIRAN C : Karakterisasi zeolit NaX

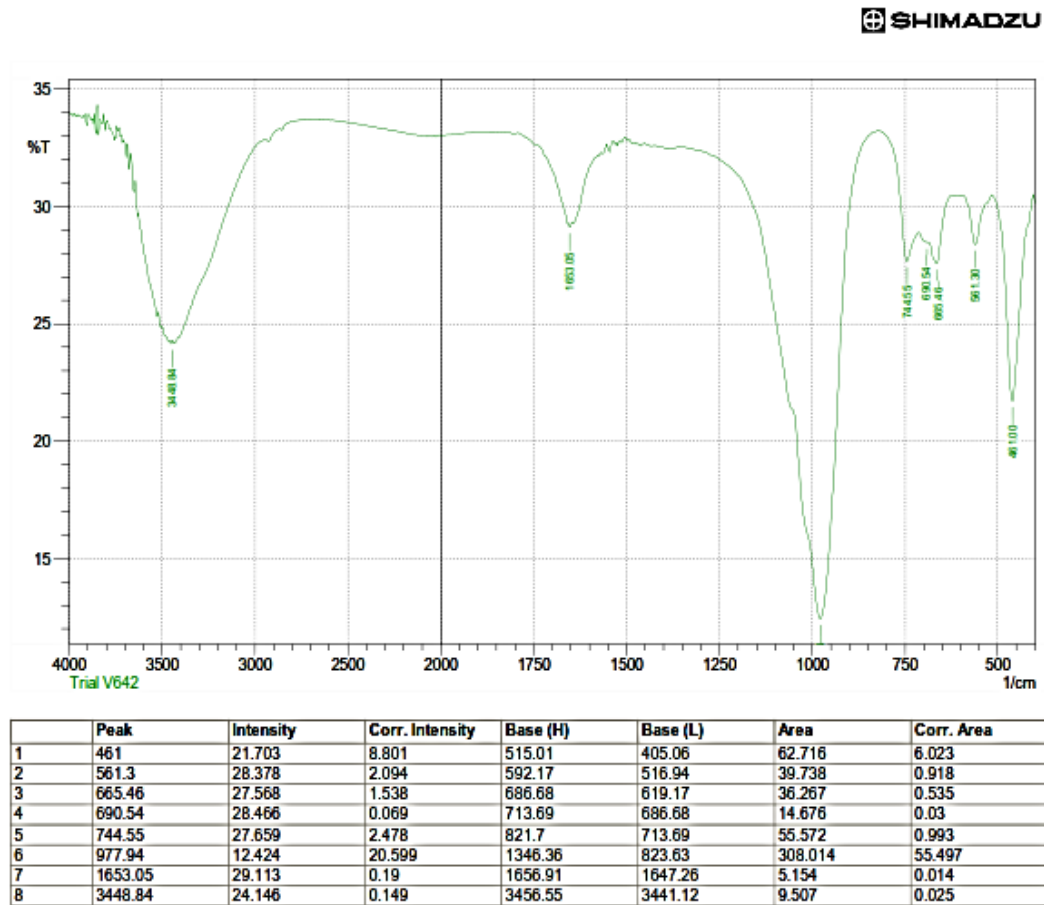
1. Difraksi Sinar-X (XRD) dari Zeolit NaX Hasil Sintesis



C.1 Difraktogram Zeolit X Hasil Sintesis

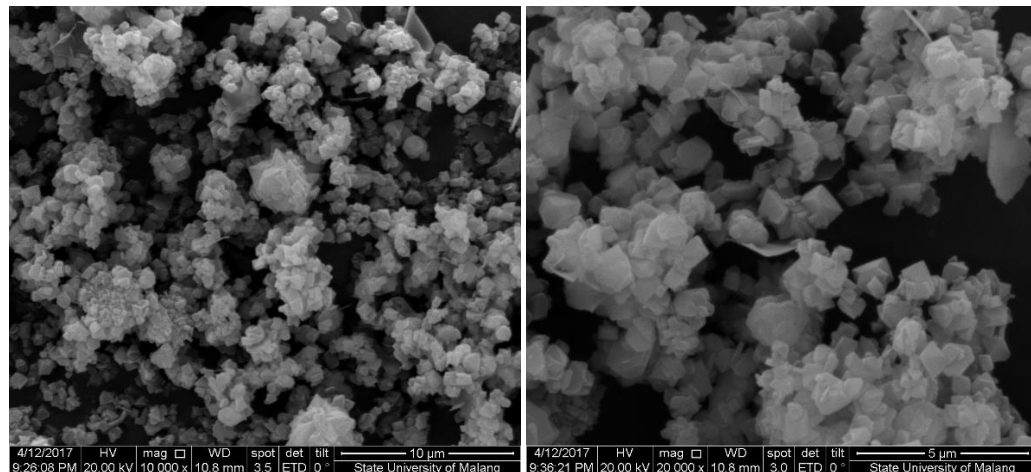
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.1512	1126.86	0.1004	14.36869	100.00
10.0199	282.44	0.1004	8.82801	25.06
11.7513	204.12	0.1004	7.53092	18.11
12.4098	81.27	0.2007	7.13274	7.21
14.1982	109.87	0.1506	6.23807	9.75
15.4135	317.57	0.1171	5.74886	28.18
17.5375	24.44	0.4015	5.05708	2.17
18.3812	74.31	0.1338	4.82683	6.59
20.0566	211.82	0.0836	4.42724	18.80
20.9785	45.37	0.1338	4.23474	4.03
21.6699	89.40	0.2676	4.10116	7.93
22.4487	105.05	0.1338	3.96060	9.32
23.2803	480.32	0.1506	3.82097	42.62
24.6381	221.77	0.2007	3.61339	19.68
25.3822	35.53	0.2676	3.50912	3.15
26.6424	641.41	0.1506	3.34594	56.92
27.7538	91.03	0.1338	3.21442	8.08
28.1156	132.59	0.2007	3.17388	11.77
29.1602	114.34	0.1004	3.06251	10.15
30.2758	264.70	0.1004	2.95216	23.49
30.9151	692.12	0.1338	2.89256	61.42
31.9544	484.78	0.1171	2.80081	43.02
32.5979	62.23	0.2007	2.74698	5.52
33.5511	334.71	0.0502	2.67108	29.70
34.1175	119.85	0.0836	2.62803	10.64
35.1438	197.60	0.1840	2.55360	17.54
37.2692	134.83	0.0836	2.41271	11.97
38.0032	39.24	0.2676	2.36778	3.48
39.8932	34.00	0.2007	2.25985	3.02
40.7501	119.27	0.1004	2.21429	10.58
41.2328	120.92	0.1004	2.18948	10.73
42.5408	70.02	0.1338	2.12514	6.21
43.3537	107.78	0.2007	2.08716	9.57
46.3732	48.42	0.2676	1.95805	4.30
46.9707	38.88	0.1673	1.93452	3.45
48.6563	27.74	0.2007	1.87138	2.46

2. Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dari Zeolit X Hasil Sintesis



C.2 Spektra FTIR dan Data Bilangan Gelombang dari Zeolit X Hasil Sintesis

3. SEM-EDX dari Zeolit X Hasil Sintesis



C.3 Mikrograf dari Molfologi Zeolit X Hasil Sintesis

Microanalysis Report

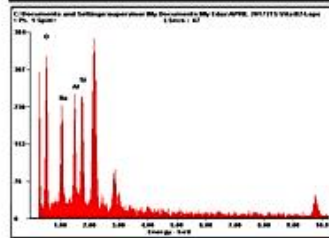
Prepared for: Vita ur I – ITS

Prepared by: Laboratorium Sentral FMIPA UM

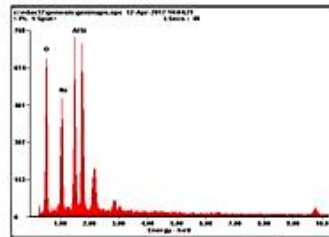
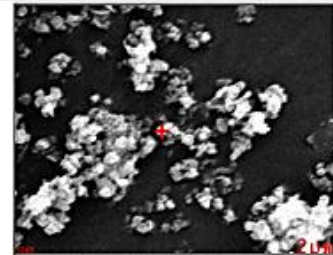


4/12/2017

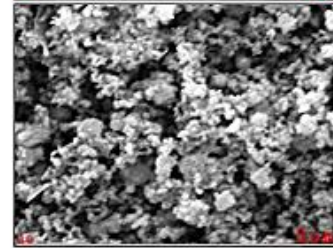
Sampel B24



Element	Wt%	At%
OK	43.30	55.24
aK	18.56	16.48
AlK	15.25	14.04
SiK	19.59	14.24
Matrix	Correction	ZAF



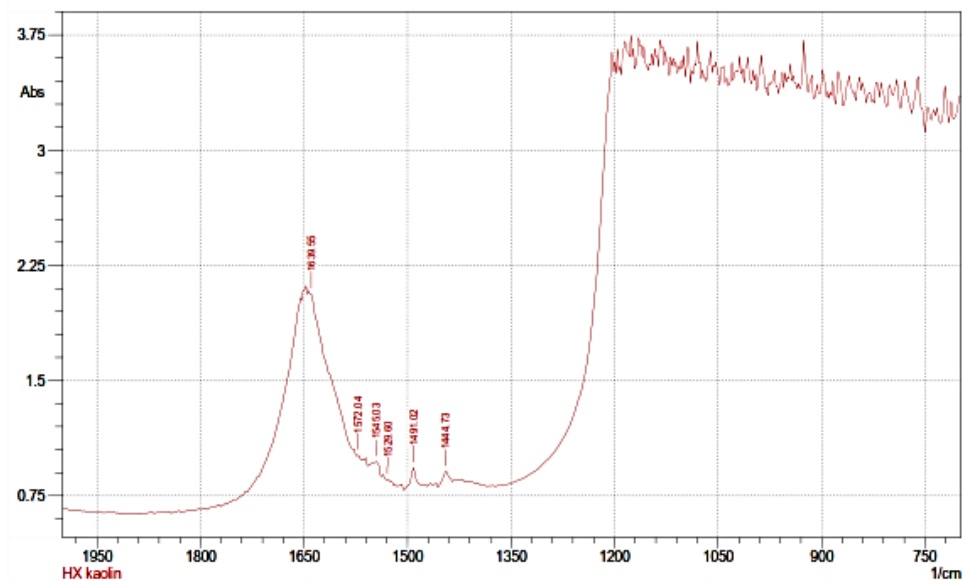
Element	Wt%	At%
OK	38.95	51.05
aK	16.49	15.04
AlK	18.55	16.62
SiK	23.68	17.29
Matrix	Correction	ZAF



C.3 Spektra EDX dari Zeolit X Hasil Sintesis

4. Piridin-FTIR Katalis HX

SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	1444.73	0.9088	0.0789	1454.38	1435.09	16.7739	0.7401
2	1491.02	0.9339	0.1259	1504.53	1481.38	19.6914	1.02
3	1529.6	0.8577	0.0086	1531.53	1516.1	12.9273	0.0943
4	1545.03	0.9727	0.0666	1556.61	1539.25	16.5638	0.7212
5	1572.04	1.0145	0.0111	1573.97	1564.32	9.6061	0.0482
6	1639.55	2.0655	0.0884	1645.33	1573.97	106.9561	0.8158

C.4 Spektra FTIR dari piridin yang terasorpsi HX katalis

5. Grafik Isoterm N₂ Adsorpsi-Desorpsi Katalis HX

Quantachrome® ASiQwin™ Automated Gas Sorption Data
Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0



Analysis

Operator: Lab. Energi ITS
Sample ID: el-261 Zeolit
Sample Desc:
Sample Weight: 0.0853 g
Approx. Outgas Time: 6.4 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Analysis Time: 3:57 hr:min
Analysis Mode: Standard
VoidVol. Mode: He Measure

Date: 2017/05/11

Filename: iq_phisy_st1_2017_05_11_09_31_59EI-261 Zeolit.qps
Comment:
Instrument: Autosorb IQ Station 1
Final Outgas Temp.: 105 °C
Non-Ideality: 6.58e-05 1/Torr
Bath temp.: 77.35 K
Cold Zone V: 3.66608 cc

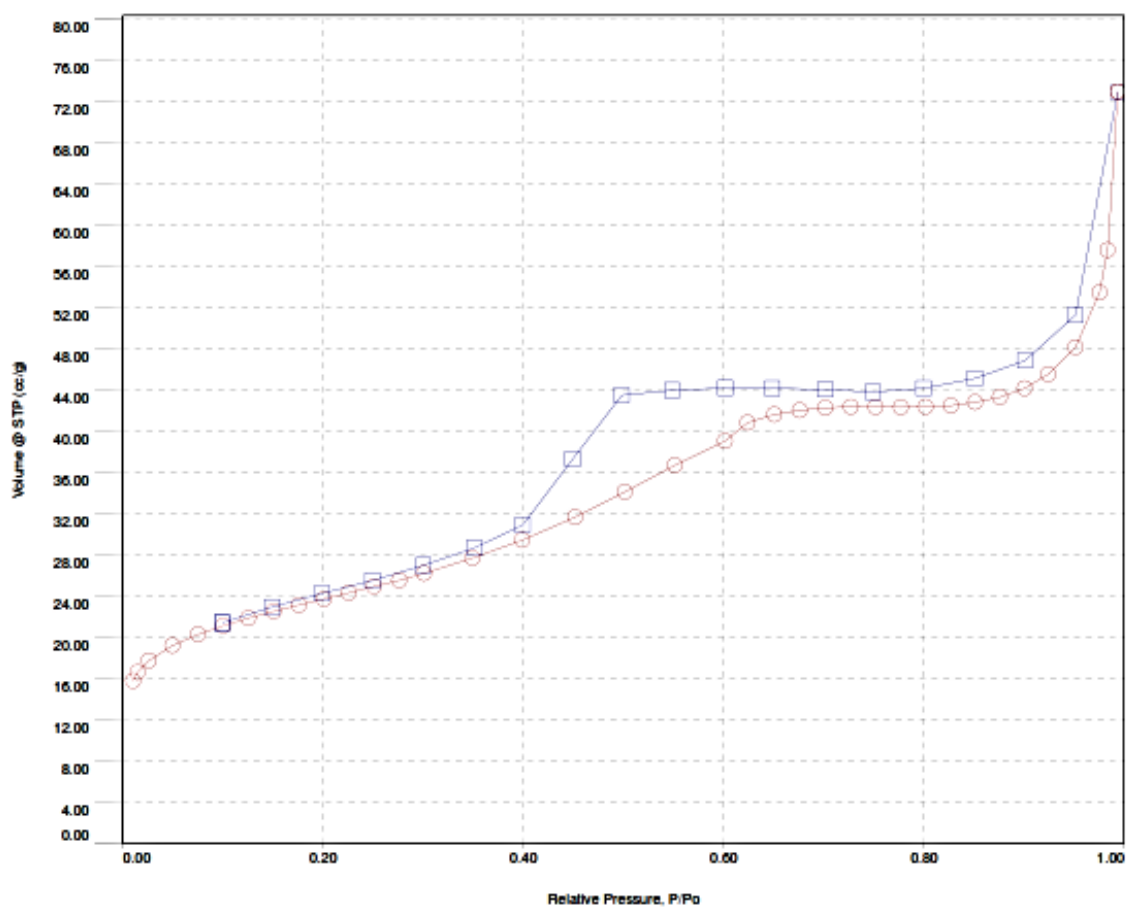
Report

Operator: Lab. Energi ITS
Date: 2017/05/12

Extended Info: Available
CellType: 9mm w/o rod
VoidVol Remeasure: off
Warm Zone V: 17.2393 cc

Isotherm : Linear

Adsorbate	Thermal Transpiration: on		Data Reduction Parameters	
	Nitrogen	Molec. Wt.: 28.013	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å Temperature: 77.350K Cross Section: 16.200 Å²	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm Liquid Density: 0.808 g/cc



Quantachrome® ASiQwin™ Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction © 1994-2012, Quantachrome Instruments version 3.0

Report Id: [1101936058.20170512 072030125] Page 1 of 1

C.5 Isoterm Adsorpsi dan Desorpsi Katalis HX

6. Data Distribusi Ukuran Pori (BJH) dari Katalis HX

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data
Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0



Analysis		Report	
Operator:	Lab. Energi ITS	Operator:	Lab. Energi ITS
Sample ID:	el-261 Zeolit	Filename:	iq_phisy_st1_2017_05_11_09_31_59EI-261 Zeolit.qps
Sample Desc:		Comment:	
Sample Weight:	0.0853 g	Instrument:	Autosorb IQ Station 1
Approx. Outgas Time:	6.4 hrs	Final Outgas Temp.:	105 °C
Analysis gas:	Nitrogen	Non-Ideality:	6.58e-05 1/Torr
Analysis Time:	3:57 hr:min	Bath temp.:	77.35 K
Analysis Mode:	Standard		
VoidVol. Mode:	He Measure	Cold Zone V:	3.66608 cc
		Warm Zone V:	17.2393 cc

BJH Pore Size Distribution Desorption

Data Reduction Parameters Data

t-Method	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diamater (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
BJH/DH method	Calc. method: de Boer		
Adsorbate	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

BJH Pore Size Distribution Desorption Data

Radius	Pore Volume	Pore Surf Area	dV(r)	dS(r)	dV(logr)	dS(logr)
[Å]	[cc/g]	[m²/g]	[cc/Å/g]	[m²/Å/g]	[cc/g]	[cc/g]
15.2719	5.2077e-03	6.8200e+00	3.2174e-03	4.2135e+00	1.1303e-01	1.4803e+02
17.0302	2.5977e-02	3.1211e+01	1.0943e-02	1.2851e+01	4.2867e-01	5.0342e+02
19.0606	4.6204e-02	5.2434e+01	9.3519e-03	9.8128e+00	4.1000e-01	4.3021e+02
21.4648	4.7452e-02	5.3597e+01	4.7179e-04	4.3959e-01	2.3288e-02	2.1699e+01
24.4840	4.7775e-02	5.3862e+01	9.5338e-05	7.7878e-02	5.3662e-03	4.3834e+00
28.0734	4.7775e-02	5.3862e+01	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
32.7576	4.7775e-02	5.3862e+01	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
38.9489	4.7775e-02	5.3862e+01	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
47.6967	4.8202e-02	5.4041e+01	3.9879e-05	1.6722e-02	4.3613e-03	1.8288e+00
61.8627	4.9927e-02	5.4598e+01	9.7830e-05	3.1628e-02	1.3840e-02	4.4745e+00
87.5834	5.3071e-02	5.5316e+01	9.2990e-05	2.1235e-02	1.8518e-02	4.2286e+00
155.5563	6.0991e-02	5.6335e+01	7.7546e-05	9.9702e-03	2.6747e-02	3.4389e+00
834.5021	9.5816e-02	5.7169e+01	2.7732e-05	6.6464e-04	4.0976e-02	9.8206e-01

BJH desorption summary

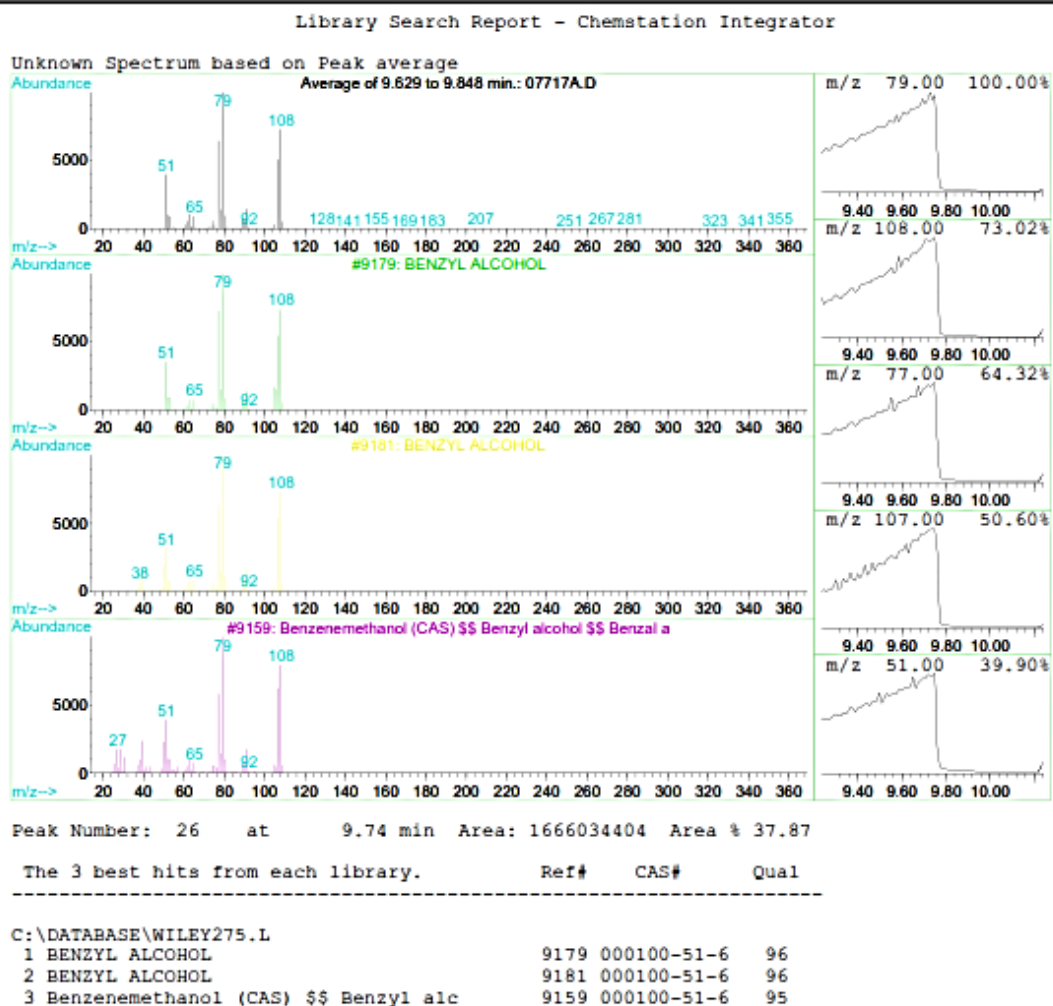
Surface Area = 57.169 m²/g
Pore Volume = 0.096 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 17.030 Å

C.6 Data Distribusi Pori menggunakan metode BJH pada Katalis HX

LAMPIRAN D : Karakterisasi Hasil Esterifikasi Asam Asetat

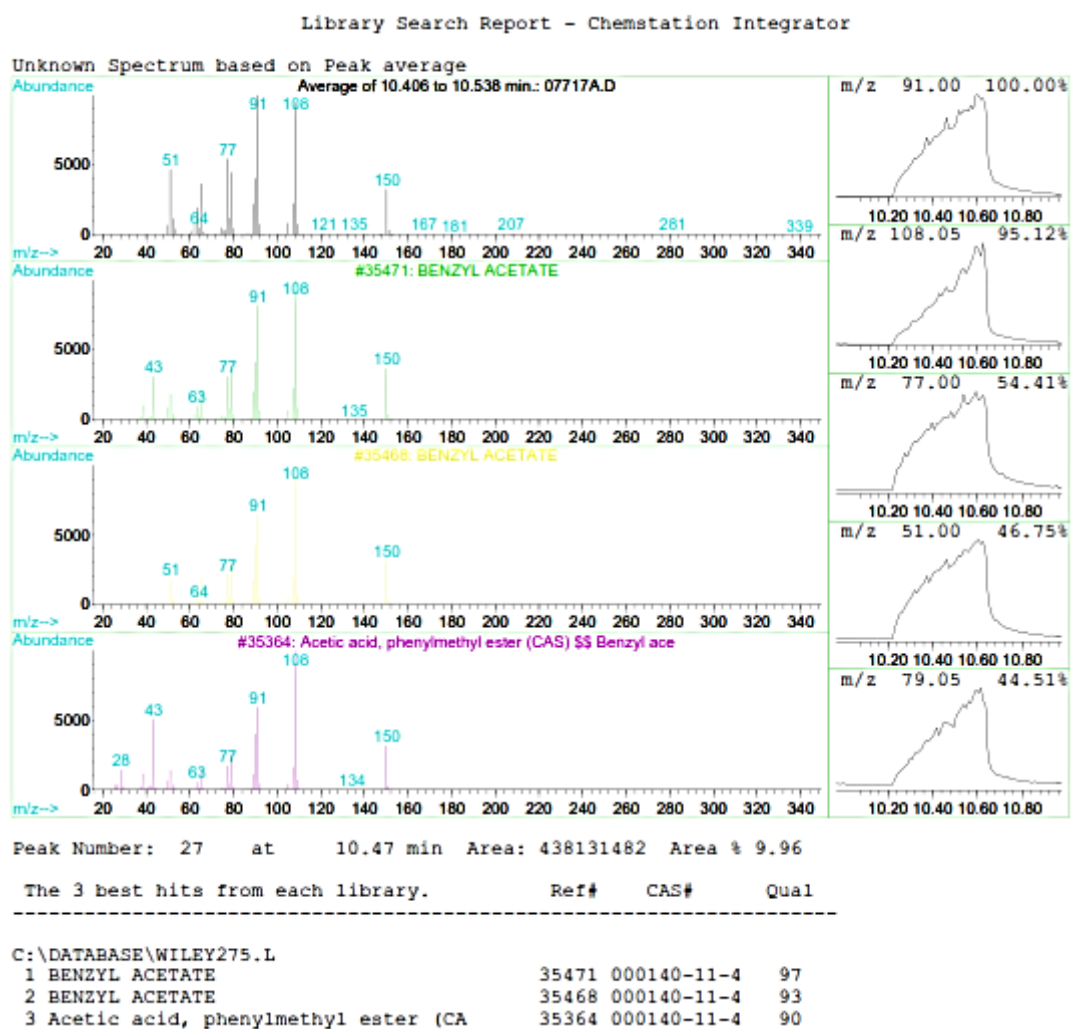
1. Spektra MS Benzil Alkohol dan Benzil Asetat

a. Benzil Alkohol



D.1(a). Spektra MS Benzil Alkohol (Reaktan Sisa)

b. Benzil Asetat

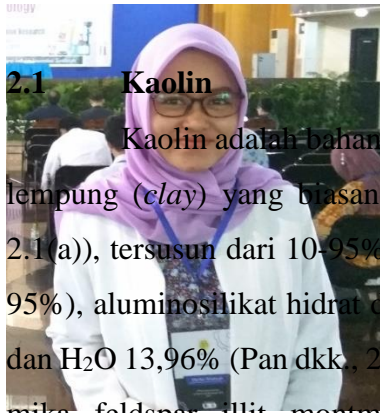


D.1(b). Spektra MS Benzil Asetat (Produk Hasil Reaksi Esterifikasi Asam Asetat)

BIODATA PENULIS

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA



2.1 Kaolin

Kaolin adalah bahan tambang alam yang merupakan salah satu jenis tanah lempung (*clay*) yang biasanya berwarna putih atau putih keabu-abuan (Gambar 2.1(a)), tersusun dari 10-95% mineral dalam bentuk lempung (85-95%), aluminosilikat hidrat dengan komposisi teoritis SiO_2 54%, Al_2O_3 39,5% dan H_2O 13,96% (Pardika, 2016). Selain itu, kaolin juga tersusun dari kuarsa, mika, feldspar, illit, montmorilonit dan sedikit hematit, zirkon, rutil, kyanit, silliminit, grafit, atapulgit dan haloisit (Adamis, 2005).

Penulis melanjutkan pendidikan sarjana (S1) di jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Malang (2010-2014). Penulis diterima di Program dari gabungan struktur pseudohexagonal, beberapa ruas yang lebih besar, dan Pasca Sarjana Kimia FMIPA ITS dan terdaftar dengan NRP 1415201004.

tumpukan *vermicular* dengan diameter 0,2-12 μm (Gambar 2.1(b)). Luas permukaan partikel kaolinit per unit massa sekitar 15 m^2/gram dengan densitas 2,1-Material dan Energi (KME) dibawah bimbingan Prof. Didik Prasetyoko, 2,6 g/cm^3 dan kapasitas penukar kationnya rendah yaitu sekitar 2-10 meq/100g M.Sc. dan saat ini telah berhasil menyelesaikan tesis ini. Penulis dapat (Rashad, 2013). Secara struktural, kaolinit terdiri dari lapisan alumina oktahedral dibungkus melalui email veytha12@gmail.com.

yang dibentuk oleh kation Al^{3+} berkoordinasi dengan anion OH dan silika tetrahedral yang dibentuk oleh kation Si^{4+} berkoordinasi dengan anion O^{2-} . Kedua lapisan ini tersusun 1:1 yang dihubungkan oleh atom oksigen yang berasal dari Si. Sedangkan Ujung-ujung silika tetrahedral dan lapisan yang berdekatan lembar oktahedral membentuk lapisan yang dihubungkan oleh ikatan van der Waals dan hidrogen seperti Gambar 2.2 (Cheng dkk, 2012).



Gambar 2.1. (a) Serbuk kaolin, (b) Mikrograf kaolin (Qoniah, 2014)